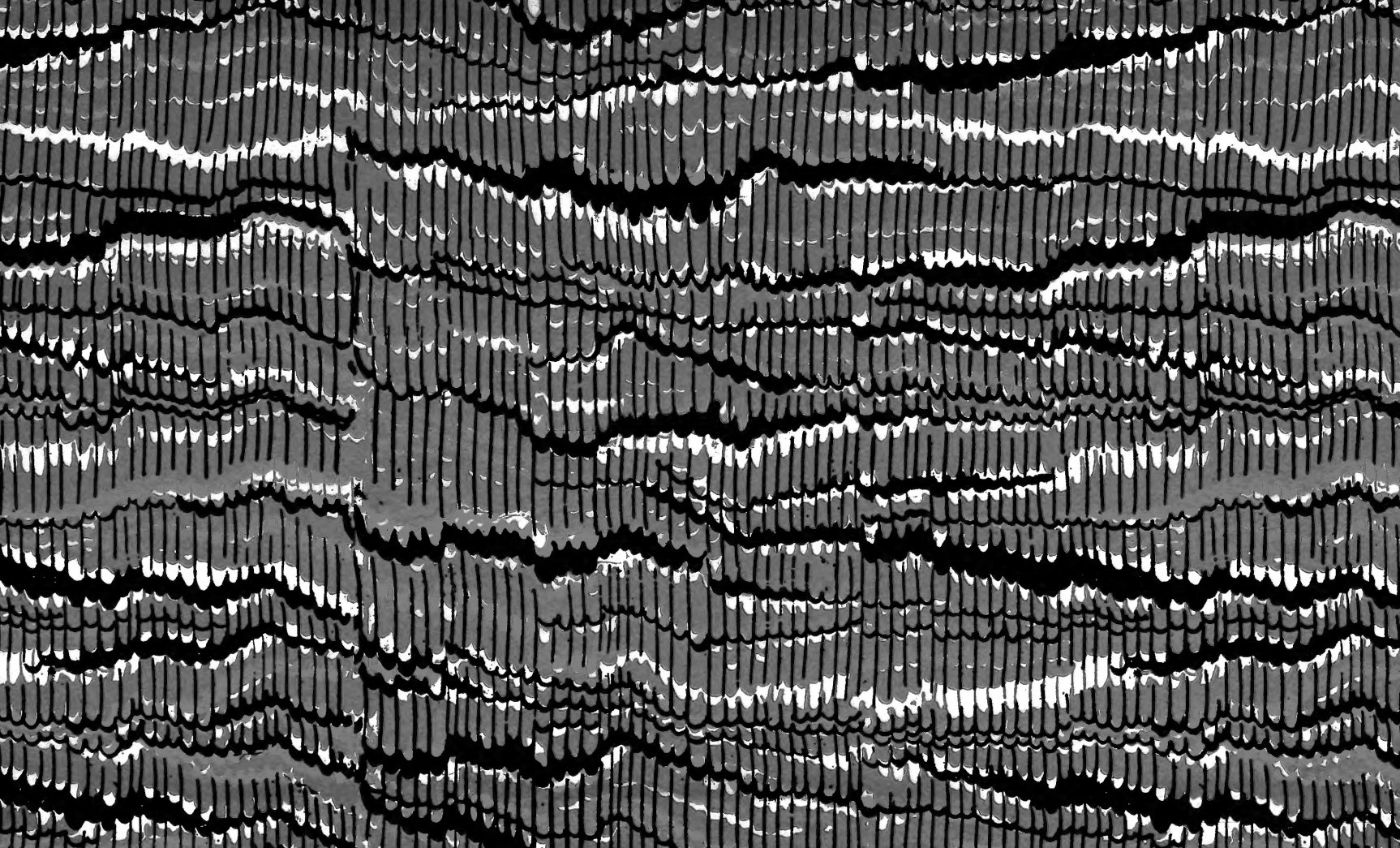
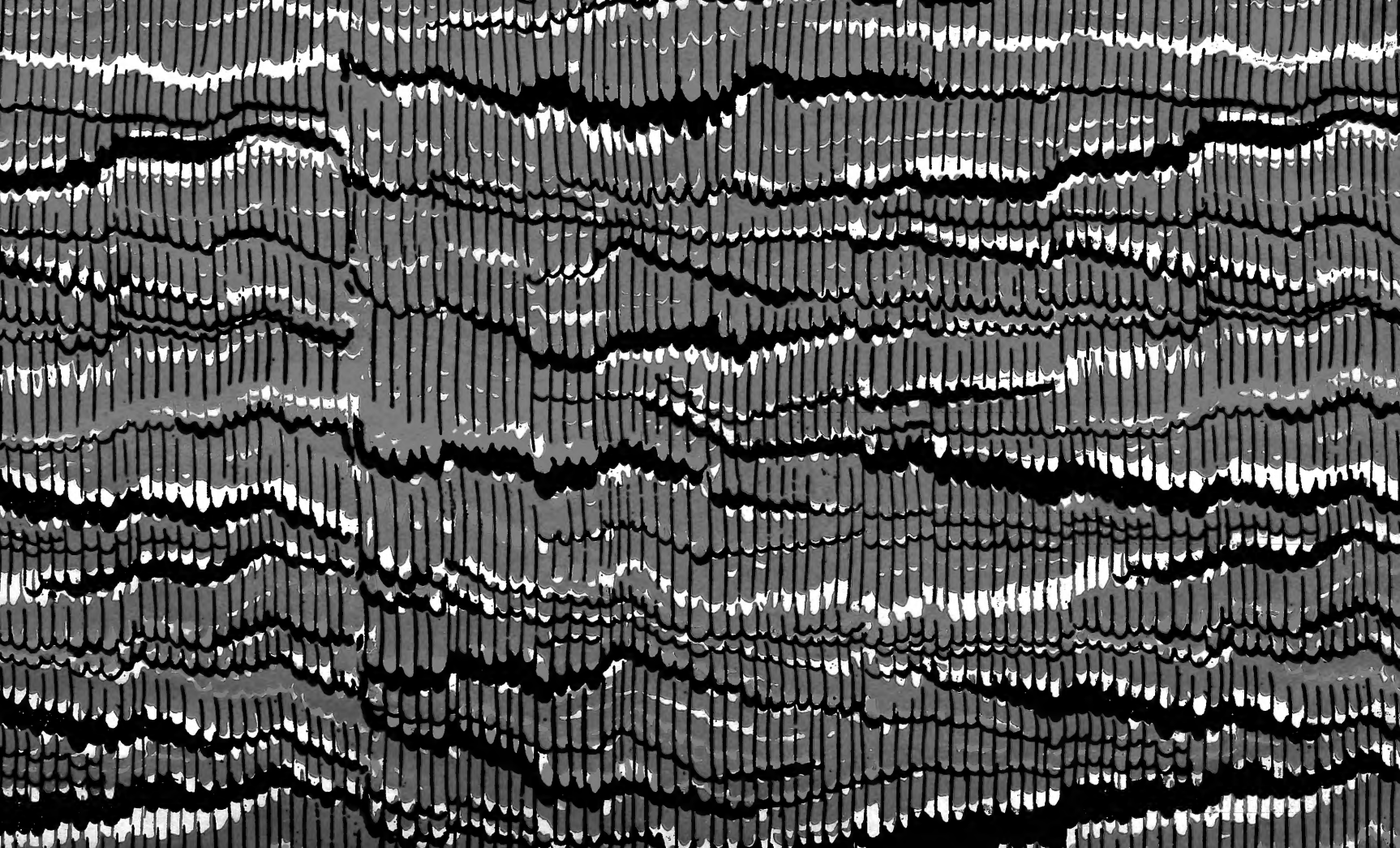




506.4
A185
91
15

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XVIII: 3.º DE LA 2.ª SERIE

NÚMEROS 1, 2 Y 3: JULIO, AGOSTO Y SEPTIEMBRE DE 1919

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
276641
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE CHAMBERÍ
1920

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Artículo 117 de los Estatutos de la Academia

«*La Academia no adopta ni rehusa las opiniones de sus individuos; cada autor es responsable de lo que contengan sus escritos.*»

REVISTA

DE LA,

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XVIII

TERCERO DE LA 2.ª SERIE

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE CHAMBERÍ
1920

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ACADÉMICOS DE NÚMERO

Excmo. Sr. D. Amós Salvador y Rodrigáñez, *Presidente*.
Carrera de San Jerónimo, 53.

Sr. D. Joaquín González Hidalgo, *Vicepresidente*.
Carmen, 6 y 8.

Excmo. Sr. D. Daniel de Cortázar.
Velázquez, 16,

Excmo. Sr. D. José Rodríguez Carracido, *Bibliotecario*.
Fernando VI, 10, pral.

Excmo. Sr. D. Francisco de P. Arrillaga, *Secretario*.
Valverde, 26.

Excmo. Sr. D. Juan Navarro Reverter.
Barquillo, 15.

Excmo. Sr. D. Lucas Mallada.
Marqués de Urquijo, 2.

Excmo. Sr. D. Santiago Ramón y Cajal.
Alfonso XII, 72.

Excmo. Sr. D. Pedro Palacios, *Tesorero*.
Monte Esquinza, 9.

Ilmo. Sr. D. Blas Lázaro e Ibiza, *Contador*.
Palafox, 19.

Excmo. Sr. D. José Muñoz del Castillo.
Quintana, 38.

Excmo. Sr. D. Leonardo de Torres y Quevedo.
Válgame Dios, 3.

Excmo. Sr. D. José María Madariaga, *Vicesecretario*.
San Mateo, 11.

Excmo. Sr. D. José Rodríguez Mourelo.
Piamonte, 14.

Excmo. Sr. D. José Marvá y Mayer.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 3.
Excmo. Sr. D. Rafael Sánchez Lozano.
Génova, 21.
Excmo. Sr. D. José Gómez Ocaña.
San Agustín, 7.
Sr. D. Vicente Ventosa y Martínez de Velasco.
Amnistía, 10.
Ilmo. Sr. D. Nicolás de Ugarte y Gutiérrez.
Plaza de la Antigua, 1, Guadalajara.
Excmo. Sr. D. Gustavo Fernández Bastos.
Claudio Coello, 30 y 32.
Sr. D. Miguel Vegas.
Pez, 1.
Sr. D. Blas Cabrera.
Paseo de Martínez Campos, 1.
Sr. D. Enrique Hauser.
Zorrilla, 33.
Excmo. Sr. D. José Casares.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 2.
Sr. D. Luis Octavio de Toledo.
Velázquez, 28
Sr. D. Ignacio González Martí.
Hernán Cortés, 7.
Excmo. Sr. D. Joaquín María Castellarnau.
Velázquez, 11.
Sr. D. Augusto Krahe
Moreto, 7.
Excmo. Sr. D. Pedro de Avila y Zumarán.
Travesía de la Ballesta, 8.
Ilmo. Sr. D. Ignacio Bolívar.
Paseo de Martínez Campos, 17.
Excmo. Sr. D. Bernardo Mateo Sagasta.
San Marcos, 39.
Excmo. Sr. D. Ricardo Aranaz Izaguirre.
Lagasca, 38.
Sr. D. Cecilio Jiménez Rueda.
San Bernardo, 87.
Sr. D. Obdulio Fernández y Rodríguez.
Fuencarral, 51 duplicado.
Sr. D. Julio Rey Pastor, electo.
Marqués de Urquijo, 38.
Excmo. Sr. D. Juan Manuel de Zafra, electo.
Alcalá, 83.

La Academia está constituída en tres Secciones:

1.ª CIENCIAS EXACTAS.—Sres. Navarro Reverter, *Presidente;* Vegas, *Secretario;* Arrillaga, Torres Quevedo, Ventosa, Ugarte, Fernández Bastos, Octavio de Toledo, Krahe y Jiménez Rueda.

2.ª CIENCIAS FÍSICAS.—Sres. Rodríguez Carracido, *Presidente;* Rodríguez Mourelo, *Secretario;* Salvador, Muñoz del Castillo, Madariaga, Marvá, Cabrera, Hauser, Casares, González Martí, Aranaz y Fernández y Rodríguez.

3.ª CIENCIAS NATURALES.—Sres. González Hidalgo, *Presidente;* Bolívar, *Secretario.* Cortázar, Mallada, Ramón y Cajal, Palacios, Lázaro, Sánchez Lozano, Gómez Ocaña, Castellarnau, Ávila y Sagasta.

ACADÉMICOS CORRESPONSALES NACIONALES

Sr. D. Andrés Poey. París.
Sr. D. Eduardo Boscá y Casanoves. Valencia.
Ilmo. Sr. D. Luis Mariano Vidal. Barcelona.
Sr. D. Zoel García de Galdeano. Zaragoza.
Sr. D. Eduardo J. Navarro. Málaga.
Sr. D. Juan Vilaró Díaz. Habana.
Excmo. Sr. D. Joaquín de Vargas y Aguirre. Salamanca.
Excmo. Sr. D. José J. Landerer. Valencia.
Sr. D. José Eugenio Ribera. Madrid.
Sr. D. Eugenio Mascareñas. Barcelona.
Sr. D. Tomás Escriche y Mieg. Barcelona.
Sr. D. Bernabé Dorronsoro. Granada.
Sr. D. Esteban Terradas. Barcelona.
Sr. D. Ventura Reyes Prósper. Toledo.
R. P. Longinos Navás, S. J. Zaragoza.
Sr. D. José M.ª Plans y Freire. Madrid.
Sr. D. Domingo de Orueta. Gijón.
Sr. D. Gonzalo Brañas. La Coruña.
Sr. D. Antonio de Gregorio Rocasolano. Zaragoza.
Sr. D. Antonio Torroja y Miret.

ACADÉMICOS CORRESPONSALES EXTRANJEROS

Anguiano (A.) Méjico.
Lemoine (V.) Reims (?).
Barrois (Ch.) Lille.
Hoonholtz, Barón de Teffé (A. L. de) Rio Janeiro (?).
Gomes Texeira (F.) Porto.
Príncipe de Mónaco (S. A. el) Mónaco.
Arata (P. N.) Buenos Aires.
Carvallo (M.) París.
Enestrom (G.) Estocolmo.
Ferreira da Silva (A. J.) Porto.
Brocard (H.) Bar-le-Duc.
Ocagne (M d') París.
Romiti (G.) Pisa.
Wettstein Ritter von Westersheim (R.) Viena.

Engler (A.) Berlín.
Guedes de Quiroz, Conde de Foz (G.) Lisboa.
Arrhenius (S.) Estocolmo.
Castanheira das Neves (J.) Lisboa.
Pilsbry (E.) Filadelfia.
Porter (C. E.) Santiago de Chile.
Herrero Ducloux (E.) La Plata (República Argentina).
Chervin (A.) París.
Urbain (G.) París.
Moureu (C.) París.
Guye (F. A.) Ginebra.
Capellini (J.) Bolonia.
Sabatier (P.) Toulousse.
Campbell (G. W.) Mount Hamilton (California).
Damianovich (H.) Buenos Aires.

Isotermas de gases monoatómicos y de sus mezclas binarias.—Isotermas del neo entre + 20° C. y — 217° C.

por

C. A. Crommelin, J. Palacios (1) y H. Kamerlingh Onnes.

§ 1. Introducción

En cuanto se observó que muchas substancias presentan divergencias de la ley de los estados correspondientes de Van der Waals, resaltó la importancia del estudio de los cuerpos monoatómicos, por ser los más apropiados para investigar en qué grado difieren de la realidad las sencillas hipótesis acerca de la naturaleza de las moléculas, sobre las que Van der Waals edificó su teoría.

El mercurio, cuyo vapor es monoatómico, no se presta para este género de estudios por tener una temperatura (2) y una presión críticas demasiado elevadas para poder determinar experimentalmente su ecuación de estado.

El descubrimiento del argo (3), del helio (4) y del neo, cripto y xeno (5), hizo posible la determinación de la ecuación de estado de substancias monoatómicas, para valores apropiados de presión y de temperatura. En cuanto se logró obtener el argo en cantidades suficientes (unos dos litros), se empezó en el Laboratorio de Física de Leiden la determinación de sus

---

(1) Cumplo gustoso con un deber de gratitud dando mis más expresivas gracias al profesor de la Universidad de Leiden H. Kamerlingh Onnes por la amable acogida que me ha dispensado en su laboratorio, por el gran interés con que ha dirigido todos mis trabajos y por las valiosas enseñanzas de que le soy deudor.—J. PALACIOS.

(2) En + 1370° la estima H. Happel *(Ann. d. Phys.*, (14), 13, 1904, y en 1000°. C. M. Guldberg (*Ztschr. f. phys. Chem.*, 1, 1887).

(3) Lord Rayleigh y W. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.*, 57, 265, 1895.

(4) W. Ramsay, *Chem. News*, 71, 201, 1895.

(5) W. Ramsay y M. W. Travers. *Zeit. Phys. Chem.*, 38, 641, 1901.

constantes críticas, de su curva de tensión de vapor y de sus isotermas (1). Otro tanto se hizo con el helio (2), y de este modo se puso ya de manifiesto una progresiva modificación de la ecuación de estado, a medida que desciende la temperatura crítica del cuerpo que se estudia. De aquí el interés de realizar las mismas determinaciones con los demás gases monoatómicos.

El neo fué obtenido en cantidad considerable destilando el aire líquido, siguiendo el método de Claude, por la Société de l'Air liquide de París, lo que permitió a Kamerlingh Onnes (3) construir un criostato de neo líquido y hacer determinaciones preliminares concernientes a la condición líquida de este gas (4). Antes de dar cuenta de las medidas que han conducido al conocimiento de la red de isotermas del neo, vamos a exponer brevemente los métodos y aparatos empleados en el Laboratorio Criogédico de Leiden para la realización de estas medidas.

§ 2. Aparatos empleados

En las figuras 1, 2 y 3 se encuentran los esquemas de los aparatos empleados para el estudio de la compresibilidad de los gases a baja temperatura, y de los que se encontrará una descripción detallada en diferentes trabajos de Kamerlingh Onnes (5). La figura 1 representa el piezómetro y el cilindro de compresión; la figura 2 da un esquema del conjunto de los aparatos, y la figura 3 reproduce el cilindro de compresión por separado. Como se ve, el piezómetro consiste en un tubo de Cailletet, provisto, en su parte inferior, de un tubito en U para encerrar el gas mediante mercurio, y, en la parte superior, de un vástago de gruesas paredes, dividido en milímetros, y al cual va masticada una armadura metálica que sirve para sujetar el piezómetro en el cilindro de compresión mediante una tuerca. En su parte superior lleva soldado el vástago un tubo de cobre g_2 que

---

(1) Crommelin, *Tesis doctoral (Proefschrift)*, Leiden, 1910. *Comm. Leiden*, números 115, 118 a y 118 b, 120 a, 121 b, 128, 131 c, 138 c, 140 a.

(2) Kamerling Onnes, *Comm. Leiden*, 102 a, 102 c y 112.

(3) *Comm. Leiden*, núm. 112, 1909 y núms. 147, 1915.

(4) H. Kamerlingh Onnes y C. A. Crommelin, *Comm. Leiden*, números 147 d, 1915.

(5) H. Kamerlingh Onnes y H. H. Francis Hyndman, *Comm. Leiden*, números 69 y 78. H. Kamerlingh Onnes y C. Braak. *Comm. Leiden*, 97 a, 99 a, 100 a, 100 b, 102 a, 102 c.

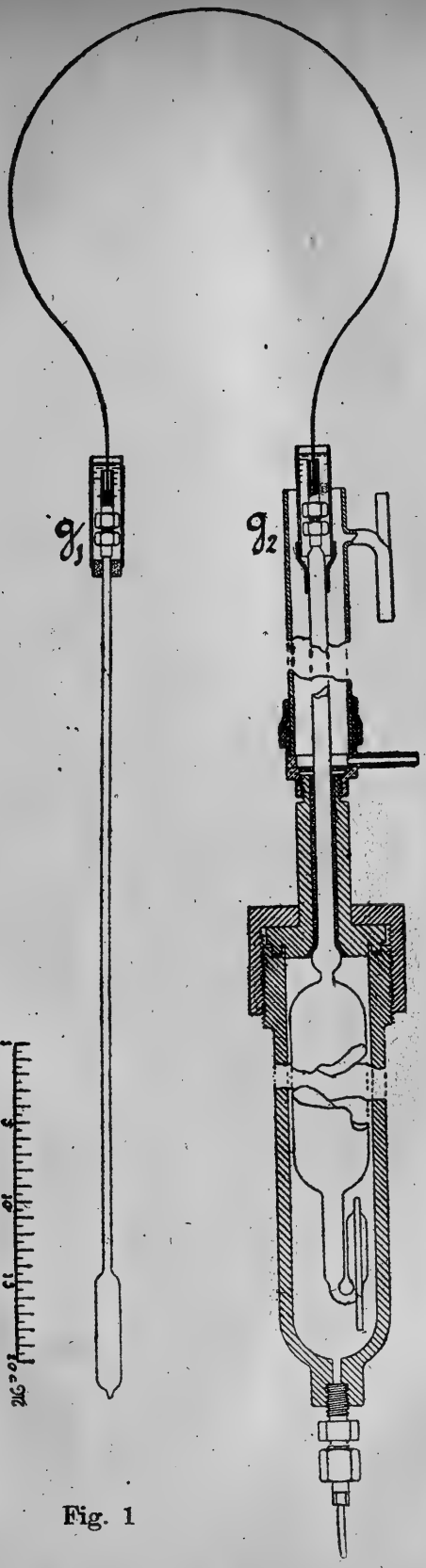


Fig. 1

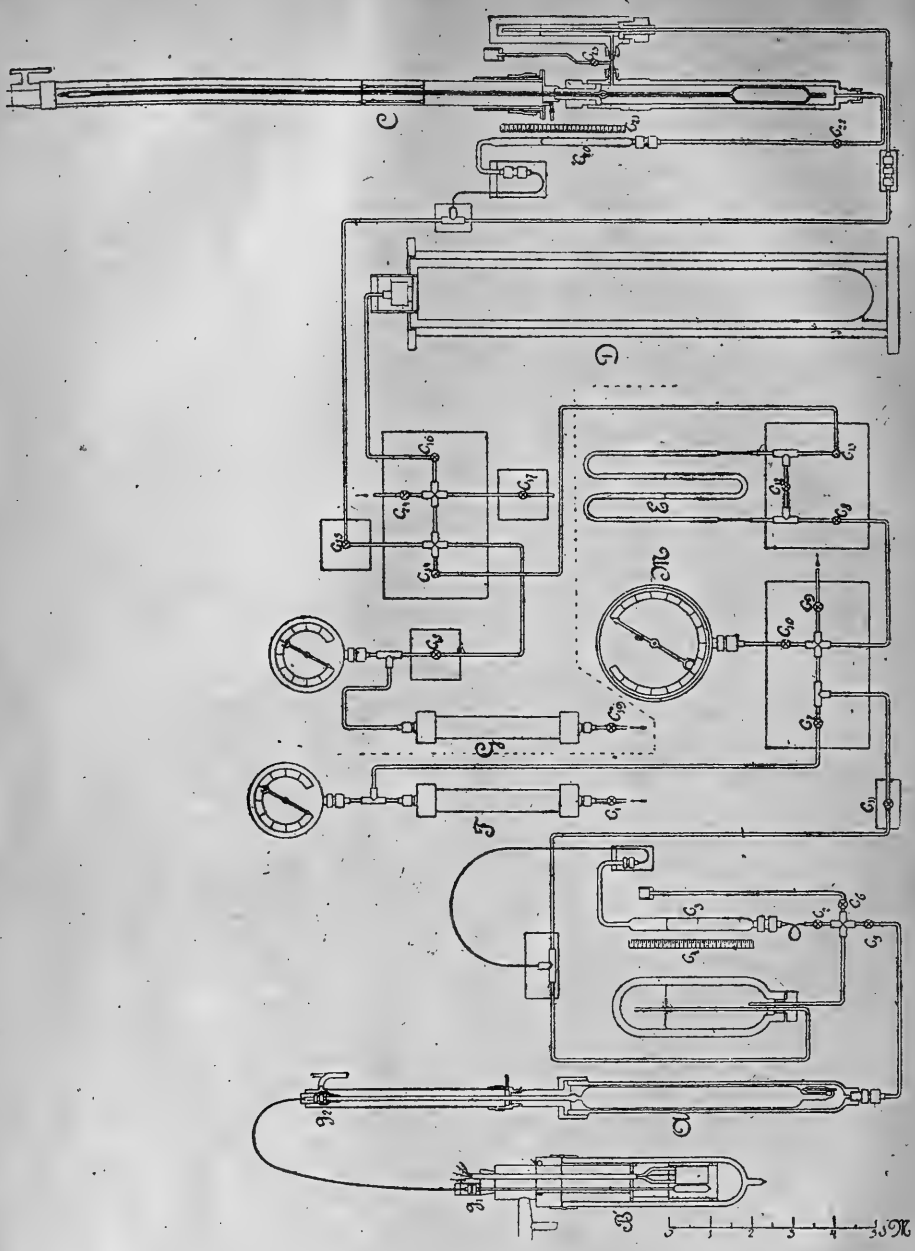


Fig. 2

se atornilla en una tuerca unida a un largo tubo capilar de acero, formándose de este modo una unión flexible entre el vástago y un recipiente de vidrio de paredes gruesas, provisto de un largo capilar, destinado a ser sumergido en el baño a baja temperatura. Todo el piezómetro está calibrado cuidadosamente. En la fig. 2 se ve la disposición de todos los aparatos. A C se halla conectado un cilindro con aire comprimido, que después de atravesar el tubo desecante F y las llaves C_1, C_7 y C_{11} comprime el mercurio contenido en el obús situado a la derecha de A. Entonces pasa el mercurio por la llave C_1 al cilindro de compresión A, y se eleva por lo interior del piezómetro hasta aparecer en el vástago. El aire que sirve para establecer la presión comunica, además, a través de las llaves C_8, C_{12}, C_{13}, C_{14} y C_{15} con un manómetro de hidrógeno, cuya disposición es, *mutatis mutandis*, exactamente igual a la del piezómetro con su cilindro de compresión. El gran cilindro D, en comunicación con los tubos de conexión, y sumergido en hielo, sirve para hacer inapreciables las variaciones de presión debidas a los cambios de temperatura del aire encerrado en dichos tubos. El tubo C_3, en comunicación con el obús, sirve para indicar el nivel del mercurio, con objeto de restar de la presión dada por el manómetro la debida a la columna de mercurio contenida en el piezómetro. Los vástagos del piezómetro y del manómetro se mantenían a temperatura constante mediante corrientes de agua procedentes de sendos termostatos de Schalkwijk (1). Es digno de mención que todos los enlaces y llaves se hallan sumergidos en aceite o petróleo, con objeto de delatar inmediatamente cualquier escape existente, lo que, de otro modo, requeriría mucha paciencia y considerable pérdida de tiempo.

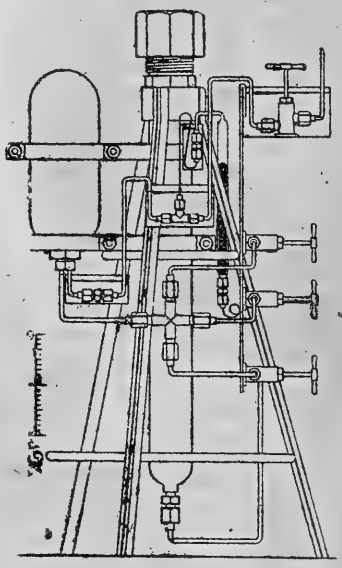


Fig. 3

Las conexiones que más cuidado exigen son las g_1 y g_2 del capilar de acero con el vástago del piezómetro y con el capilar del recipiente pequeño. Para las medidas de que daremos cuenta a continuación logramos ven-

(1) S. C. Schalkwyk, *Comm. Leiden*, núm. 70.

cer esta dificultad depositando en el extremo del tubo de vidrio una capa de cobre electrolítico y soldando luego con metal de Wood un tubo de cobre, provisto en su parte exterior de una rosca; el tubo de vidrio quedaba algo por debajo del borde del de cobre, rellenando de metal de Wood el espacio que quedaba, y dejando en el centro un orificio de comunicación. Se esmerilaba el metal de Wood hasta que formase una superficie plana perpendicular a las generatrices del tubo de cobre, y se trazaban con el torno una serie de canales circulares, con lo que era posible atornillar fuertemente la tuerca en que termina el capilar de acero, previa la interposición de una rodaja de fibra, sin que fuese de temer la rotura del tubo de vidrio.

Los manómetros empleados fueron dos: uno para presiones inferiores a 60 atmósferas, y el otro para presiones mayores. Ambos habían sido previamente calibrados por comparación con el manómetro abierto de Kamerlingh Onnes (2).

El criostato empleado es el descrito por Kamerling Onnes (3) en 1906, y consiste en esencia en un gran vaso de Dewar, cerrado por una cúpula de plata alemana, con varios orificios que sirven, respectivamente, para poner el criostato en comunicación con una bomba aspirante, para dejar paso al recipiente pequeño del piezómetro, a los conductores de los termómetros de resistencia de platino, a la varilla del agitador, etc. Este último se pone en movimiento por la acción de un electroimán (no indicado en las figuras) que actuaba sobre una masa de hierro.

Para la obtención de bajas temperaturas se emplean, según el dominio que convenga, el cloruro de metilo, entre 0° C. y —83° C.; el etileno, entre —103° C. y —160° C.; el oxígeno, entre —182° C. y —216° C.; el hidrógeno, entre —250° C. y —258° C., y el helio para temperaturas inferiores a 5° absolutos. En nuestro caso (entre + 20° C. y —217° C.) bastó con el empleo de los tres primeros.

La regulación de temperatura se consigue actuando sobre la tensión de vapor en el criostato, para lo cual basta modificar la posición de una llave, interpuesta entre éste y la bomba aspirante, de acuerdo con las indicaciones del termómetro.

El termómetro empleado para estos fines consiste generalmente en un hilo de platino, arrollado sobre un tubo de vidrio, y que es previamente calibrado por comparación con el termómetro de hidrógeno o de helio.

---

(1) *Comm. Leiden*, núm. 44.
(2) H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Leiden*, núm. 94 f.

§ 3. Llenado del piezómetro

Para llenar el piezómetro del gas objeto de estudio, se hace uso del tubito en U situado en la parte inferior de aquél, el cual se une mediante enchufes de vidrio esmerilado, por una parte, con una bomba de Gäede o de Töppler, y por otra, con el tubo en que se encuentra comprimido el gas. Para realizar esta operación, el piezómetro está colocado horizontalmente, y en él hay la suficiente cantidad de mercurio para que al colocarlo en posición vertical dicho mercurio ocupe una parte del tubo en U y quede el gas separado del aire atmosférico. Se hace el vacío por dos veces, interponiendo una espiral sumergida en aire líquido para desecar, se enjuaga luego con el gas en cuestión, y, finalmente, se llena hasta alcanzar una presión próxima a la atmosférica. Una vez lleno el piezómetro, se cierra una llave de vacío existente entre el tubo en U y las conexiones con la bomba y con el depósito de gas, se retiran estos dos últimos aparatos y se coloca el piezómetro en posición vertical, con lo que el mercurio obtura el tubo en U. Por fin, se quita el tubo de enlace y se limpia la grasa que queda en el enchufe.

§ 4. Determinación del volumen normal

Lo primero que se necesita conocer es el *volumen normal* del gas encerrado en el piezómetro; es decir, el volumen que ocuparía a 0° y a una atmósfera. Con este objeto se coloca el piezómetro en un recinto cilíndrico de dobles paredes (1) entre las que circula una corriente de agua, procedente del termostato anteriormente citado, con objeto de obtener en el recinto una temperatura constante. Transcurridas unas dos horas, para que pueda considerarse establecido el equilibrio de temperatura, se leen repetidamente las siguientes magnitudes:

1.° La diferencia de altura entre ambos meniscos de mercurio situados en el tubo en U.

2.° La presión marcada por un barómetro de sifón cuya rama corta está unido a la rama abierta del tubo en U.

---

(1) H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Leiden*, núm. 50.

3.° Las temperaturas marcadas por unos 8 termómetros distribuídos por todo el piezómetro y que, de vez en cuando, son cuidadosamente comparados con un termómetro patrón calibrado por el «Phys. Techn. Reichsanstalt».

Las lecturas de los meniscos de mercurio se realizan con un catetómetro de la Société Genèvoise. Es preciso determinar siempre la posición de la cúspide y de la base del menisco, con objeto de poder aplicar la corrección capilar empleando las medidas de Mendeleef y Gutkowski (1).

De este modo es conocido ya un sistema de valores del volumen y de la temperatura para una presión próxima a una atmósfera, y es ya fácil el cálculo del volumen normal. Para la reducción a 0° C. de los volúmenes de las diferentes partes del piezómetro, es preciso conocer previamente el coeficiente de dilatación del gas.

Esta determinación del volumen normal, consistente de ordinario en dos lecturas del barómetro intercaladas entre tres del piezómetro, era repetida después de la determinación de isotermas, con objeto de comprobar que se ha operado siempre con la misma cantidad de gas. La diferencia entre ambas medidas permanece, en las determinaciones aceptables, inferior al $\frac{1}{1000}$ del valor total.

§ 5. Determinación de las isotermas

Una vez determinado el volumen normal, se saca el piezómetro del recinto de dobles paredes, se aprietan una vez más los tornillos de ambos extremos del capilar de acero (es ésta una operación muy peligrosa cuando el piezómetro está en el cilindro de compresión; pues, por la rigidez del sistema, se produce fácilmente la rotura del vástago del piezómetro) y, por fin, se coloca el piezómetro en el cilindro de compresión. Para ello se hace subir el mercurio hasta cerca del borde, se calienta ligeramente el piezómetro, con un mechero Bunsen, hasta que el mercurio del tubo en U empieza a salir, y en este momento se introduce rápidamente la punta del tubo en U en el mercurio del cilindro de compresión, y después se deja descender lentamente el piezómetro al mismo tiempo que se permite la salida de parte del mercurio. Finalmente, se atornilla fuerte-

(1) Landolt Tabellen. 4 aufl., pág. 34.

mente la tuerca del cilindro de compresión, se introduce el recipiente pequeño en el criostato, se comprueba que no existen escapes, y ya todo está dispuesto para empezar las medidas.

Un buen espacio de tiempo antes de empezar las observaciones (por lo menos dos o tres horas), se ponen en marcha los dos termostatos, uno para el vástago del piezómetro y otro para el del manómetro. Entretanto, se llena el criostato del gas líquido que deba emplearse y se establece la temperatura deseada. Si los baños de agua han adquirido ya una temperatura constante, pueden empezarse las medidas. Estas consisten en determinaciones del volumen, de la presión y de la temperatura. La medida del volumen se verifica apuntando sucesivamente, con un anteojo provisto de ocular micrométrico de Repsold, a la cúspide y a la base del menisco de mercurio en el vástago del piezómetro, así como a las dos divisiones más próximas de la escala del mismo. Además, se lee la temperatura marcada por los termómetros sumergidos en el baño de agua y por los colocados a lo largo del capilar de acero, el cual se halla cuidadosamente envuelto en lana.

La presión se determina leyendo a simple vista el manómetro y la temperatura del baño de agua.

La temperatura se mide determinando la resistencia del termómetro de platino mediante un puente de Kohlrausch.

Para determinar la temperatura media a que se halla sometido el gas contenido en el capilar de vidrio del recipiente pequeño, se sigue el método de Chappuis, que consiste en colocar, paralelamente a dicho capilar y cerca del mismo, un tubo de vidrio de la misma longitud lleno de aire seco, y que constituye el depósito de un termómetro a volumen constante. Si h_0 es la presión observada al rodear el tubo de hielo fundente y h_t la leída en el momento de la observación, la ecuación

$$h_t = h_0(1 + \alpha t_m)$$

da la temperatura t_m buscada.

Para cada punto se realizaban, por lo general, dos lecturas del menisco, intercaladas entre tres del manómetro; leyendo también los diferentes termómetros en momentos determinados. Finalmente, se leen los niveles del mercurio en los dos obuses del modo y con el propósito indicado anteriormente.

Durante las medidas de todos los puntos correspondientes a una misma isoterma, es preciso mantener la temperatura del criostato lo más constante posible. Con este fin, un asistente sigue constantemente la marcha de las indicaciones de un segundo termómetro de platino, esforzándose en

mantener fija la posición de la imagen luminosa producida por el espejito del galvanómetro diferencial del puente de Kohlrausch correspondiente, a cuyo fin manda por un teléfono señales convenidas al mozo encargado de actuar sobre la llave que sirve para modificar la presión en el criostato. De este modo se logra que las oscilaciones de temperatura sean inferiores a 0,01° C.

§ 6. Cálculo de las observaciones (1)

La presión se deduce de las lecturas hechas sobre el manómetro usando la calibración de éste llevada a cabo por Schalkwyk (2) y aplicando las correcciones de temperatura del mercurio y de depresión capilar. Como dicha calibración fué realizada a 20° C., se procura realizar esta temperatura lo más exactamente posible.

En el cálculo del volumen se introducen correcciones debidas a cambios de volumen del vástago del piezómetro y del recipiente pequeño, debidos a: 1.°, la presión interior; 2.°, a que la temperatura a la que se llevó a cabo la calibración es distinta de aquella a la que se mide. El volumen del gas en el vástago se deduce de la calibración de éste; mientras el volumen del menisco de mercurio se halla mediante las tablas dadas por Schalkwyk (3).

Todos los volúmenes parciales ocupados por el gas a diferentes temperaturas, excepto el del gas contenido en el recipiente pequeño, son entonces reducidos a 20° C., para cuyo fin es preciso haber determinado previamente la isoterma del gas a una temperatura inferior y otra superior a 20° C. Para la aplicación de las correcciones en cuyo cálculo intervengan magnitudes todavía no conocidas, como coeficiente de dilatación, de compresibilidad, etc., se procede por aproximaciones sucesivas.

Una de las correcciones que más dificultades presentan son las relacionadas con el gas encerrado en el capilar del recipiente pequeño. La temperatura de esta porción se determina por el método de Chappuis, ya descrito. Los coeficientes de dilatación a bajas temperaturas, necesarios para estas correcciones, se deducen primeramente de las isotermas

---

(1) Para una descripción más completa de estos cálculos, véase *Comm. Leiden*, núm. 97 a.

(2) J. C. Schalkwyk. *Comm. Leiden*, núm. 70 (cont.).

(3) Landolt Tabellen. 4 aufl., p. 34.

de Amagat para el anhidrido carbónico, mediante la ley de los estados correspondientes, procediéndose luego por aproximaciones sucesivas.

Sea ahora d_A la densidad de Amagat a 20° C. y a la presión observada, definida por la relación

$$d_A = \frac{d}{d_N},$$

donde d_N es la densidad a 0° C. y a la presión de una atmósfera, (densidad normal).

Sumando los volúmenes de las porciones de gas contenidas en el vástago del piezómetro, en el capilar de acero y en el capilar del recipiente pequeño, previamente reducidos a 20° C., y multiplicando el resultado por d_A, se obtiene el volumen que el gas que no está contenido en el recipiente pequeño ocuparía a 0° C. y a la presión de una atmósfera. Restando este volumen del volumen normal de todo el gas, se obtiene el volumen normal del gas contenido en el recipiente pequeño. Basta dividir el volumen de este recipiente por el volumen normal del gas en él contenido, para obtener v_A; es decir, el volumen medido en unidades de Amagat.

En el caso en que las temperaturas observadas para los diferentes puntos que han de pertenecer a una isoterma no sean exactamente iguales, es preciso hacer una nueva corrección, reduciendo todos los valores de pv_A a la misma temperatura. Para ello se determinan valores provisionales de

$$\frac{d(pv_A)}{dt},$$

y se les representa gráficamente en función de t y de v_A. Para el cálculo de esta corrección basta ordinariamente con esta primera aproximación. Esto tiene la ventaja de que se puede ya buscar la ecuación individual de cada isoterma independientemente de las demás.

§ 7. Resultados

Una vez realizados los cálculos precedentes, se forman cuadros en los que la primera columna contiene la serie (conjunto de observaciones realizadas con el mismo volumen normal), la segunda el número de orden del

punto observado, la tercera la presión en atmósferas, la cuarta la densidad d_A medida con la densidad normal como unidad, y la quinta el producto de p por el volumen v_A medido con el volumen normal como unidad.

Conocidos ya los pares de valores de la presión y del volumen para una cierta isoterma, se procede a calcular los coeficientes de la ecuación empírica de estado de Kamerlingh Onnes (1):

$$pv = A(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + ...),$$

que son los llamados coeficientes del virial, y cada uno de los cuales es una función de la temperatura

$$A = RT$$
$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T_4}$$
.....
.....

donde R_1, b_1, b_2 ... son funciones de la temperatura.

Con frecuencia ocurre que, mediante las observaciones, sólo quedan bien determinados algunos de los primeros coeficientes del virial. Entonces se adopta para el siguiente un valor aproximado deducido mediante la ley de los estados correspondientes, haciendo uso de los valores ya conocidos para otros gases (2).

§ 8. Isotermas del neo

Las medidas en que vamos a ocuparnos, forman la continuación de otras, en cierto modo provisionales, ya publicadas (3). La determinación de las isotermas del neo ha sido de tal modo completada, que podemos

---

(1) *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, art. V, 10, p. 114, 1912.

(2) *Comm. Leiden*. Suppl. núm. 19.

(3) H. Kamerlingh Onnes y C. A. Crommelin, *Zittingsverslag*, junio 1915, y *Comm. Leiden*, núm. 147 d.

dar ahora el conjunto de las mismas. Las medidas a presiones que alcanzan cerca de 90 atmósferas y a temperaturas desde +20°C. hasta —217°C.; abarcan, por lo tanto, el dominio desde la temperatura ambiente hasta la temperatura más baja que puede alcanzarse con el oxígeno líquido. La región de —218°C. a —246°C., que actualmente también es accesible, gracias al empleo del criostato de vapor de hidrógeno (1), no ha sido alcanzada en este trabajo, y esperamos hacerlo dentro de breve tiempo. Respecto a la significación de las medidas a que nos referimos y a los aparatos empleados, enviamos al lector a trabajos anteriores acerca de las isotermas del hidrógeno y del argo (2).

Con objeto de hacer este trabajo más completo y para facilitar una vista de conjunto de las determinaciones a que se refiere, se incluye en los cuadros el material ya publicado en la referida comunicación provisional; esto es, las series I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII y IX.

§ 9. Los resultados de las medidas

Se hallan reunidos éstos en el cuadro I, donde

θ = la temperatura referida a la escala internacional (3) de Celsius; es decir, a la escala internacional de Kelvin disminuída en 273,09;

p = la presión en atmósferas internacionales (para Leiden es una atmósfera internacional = 74,9488 cm. de mercurio);

d_A = la densidad, expresada tomando la densidad normal (a 0°C. y 1 atmósfera) como unidad;

v_A = el volumen, expresado tomando el volumen normal (0°C. y 1 atmósfera) como unidad.

---

(1) H. Kamerlingh Onnes, *Zittingsverslag*, febrero 1917, *Comm.*, número 151 a.

(2) Véase, por ejemplo, H. Kamerlinhg Onnes y H. H. Francis Hyndman, *Zittingsverslag*, marzo 1901, *Comm.*, núm. 69; H. Kamerlingh Onnes y C. Braak, *Zittingsversl.*, diciembre 1906, *Comm.*, núm. 97 a; Braak, *Tesis doctoral*, Lieden, 1908; C. A. Crommelin, *Tesis doctoral*, Leiden, 1910, y en el artículo precedente de esta Revista.

(3) Véase H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Suppl.*, núm. 34 a, § 5.

Cuadro I

Serie	Núm.º	p	d_A	pv_A
	$\theta = +20°$			
VI	1	22.804	21.046	1.0835
VI	2	25.015	23.052	852
VI	3	26.575	24.464	863
VI	4	29.090	26.757	872
VI	5	32.572	29.891	897
VIII	1	34.887	32.002	902
VI	6	35.423	32.447	917
VI	7	37.812	34.601	928
VIII	2	39.168	35.843	928
VIII	3	44.762	40.862	955
VIII	5	54.149	49.213	1003
VIII	6	59.717	54.161	026
VIII	7	65.021	58.797	059
VIII	9	77.360	69.338	131
VIII	10	82.545	73.967	160
VIII	11	88.239	78.886	186
VIII	12	93.298	83.154	220
	$\theta = 0°$			
VII	1	22.064	21.869	1.0089
VII	2	23.555	23.314	103
VII	3	25.867	25.558	121
VII	4	28.468	28.089	135
VII	5	30.790	30.345	147
IX	1	39.753	39.098	168
IX	2	44.892	44.030	196
IX	5	59.777	58.234	265
IX	6	66.104	64.135	307
IX	7	74.059	71.495	359
IX	8	79.108	76.127	392
IX	9	84.662	81.347	408
	$\theta = -103°,01$			
XV	1	35.558	56.40	0.6304
XV″	1	36.697	58.23	6302
XV	2	40.610	64.21	6324
XV″	2	42.107	66.53	6329
XV″	4	55.136	86.57	6369
XV	4	58.583	91.76	6384
XV	5	78.110	120.52	6481
	$\theta = -141°,22$			
XVI″	1′	33.840	69.83	0.4846
XVI	2	37.707	77.71	4852
XVI″	2	38.581	79.50	4853
XVI	3	43.319	88.97	4869
XVI″	4	49.881	102.32	4875
XVI	4	51.916	106.42	4878
XVI	5	66.471	134.91	4927
XVI	6	78.558	158.06	4970

Serie	Núm.º	p	d_A	pv_A
	$\theta = -182°,60$			
X	2	32.067	99.89	0.3210
X″	2	32.988	102.84	3208
X	3	36.438	113.69	3205
X″	3	36.880	115.07	3205
X	4	41.371	129.44	3196
X″	4	42.533	133.15	3194
X	5	49.943	156.61	3189
X″	5	50.514	158.55	3186
X″	6	63.320	199.21	3179
	$\theta = -200°,08$			
XI	1′	26.214	105.10	0.2494
XI	2′	28.402	114.38	2483
XI	3″	31.417	127.24	2469
XI	1	34.268	139.81	2451
XI	4	34.285	139.88	2451
XI	5	39.843	164.30	2425
XI	2	39.891	164.63	2423
XI	3	46.517	194.30	2394
XI	3′	46.529	194.51	2392
XI	6	47.951	200.79	2388
III	1	61.657	263.77	2338
III	2	67.456	291.10	2317
III	3	73.850	320.35	2302
III	4	79.923	348.59	2293
	$\theta = -208°,10$			
XII	1	24.071	111.90	0.2151
XII	3	28.844	136.44	2114
XII	4	31.948	153.00	2088
XII	5	37.856	185.47	2041
XII	6	41.798	207.95	2010
IV	1	58.472	308.32	1897
IV	2	64.451	345.22	1867
IV	3	69.692	377.89	1844
IV	4	74.532	409.18	1822
IV	5	79.228	439.12	1804
	$\theta = -213°,08$			
XIII	1	23.086	119.92	0.1925
XIII	2	24.810	129.82	1911
XIII	3	26.673	140.90	1893
XIII	4	29.365	157.70	1862
XIII	5	32.441	177.37	1829
XIII	6	37.418	210.68	1776
II	1	53.896	334.59	1611
II	2	59.769	382.03	1565
II	3	66.271	435.46	1522
II	4	72.858	484.75	1503
II	5	79.698	534.62	1491

Serie	Núm.°	p	d_A	pv_A
	$\theta = -217°,52$			
XIV	1	21.349	123.40	0.1730
XIV	2	22.997	134.72	1707
XIV	3	24.686	146.67	1683
XIV	4	26.848	162.51	1652
XIV	5	30.042	186.94	1607
XIV	6	32.795	209.68	1564
I	1	49.930	358.51	1393
I	2	53.528	395.62	1353
I	3	59.618	458.40	1301
I	4	64.975	511.85	1269
I	5	71.649	571.69	1253
I	6	79.417	632.23	1256

En la figura 4 se encuentra una representación gráfica en el diagrama $\frac{pv_A}{T} - d_A$.

§ 10. Coeficientes del virial

De los precedentes resultados numéricos pueden ser calculados algunos de los coeficientes de la ecuación empírica de estado

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2 + D_A d_A^4 + E_A d_A^6 + F_A d_A^8 \quad (1)$$

Estos cálculos se refieren solamente a los coeficientes B_A, C_A, D_A y en un solo caso a E_A; las densidades alcanzadas no son nunca lo bastante grandes para poder calcular F_A, y en la generalidad de los casos ni siquiera E_A; así que hay que adoptar para estos coeficientes los valores tomados de la ecuación de estado reducida VII. A. 3 (2) o VII 1 (3); los coeficientes $\mathfrak{C}$ y $\mathfrak{F}$ son, en efecto, idénticos en ambas ecuaciones. En algunos casos, según se verá más adelante, también D_A y en otros D_A y C_A han sido deducidos de VII. A. 3. Estos coeficientes han sido calculados con las constantes críticas del neo ya publicadas (4)

$$\theta_k = -228°,35 \text{ C.} \qquad p_k = 26,86 \text{ atm. int.}$$

---

(1) H. Kamerlingh Onnes, *Zittingsversl.*, junio 1901, *Comm.* núm. 71.

(2) *Comm. Leiden Suppl.*, núm. 19, mayo 1908.

(3) H. Kamerlingh Onnes y C. A. Crommelin, *Zittingsversl.*, junio 1912, *Comm.*, núm. 128.

(4) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin y P. G. Cath, *Zittingsversl*, febrero 1917, *Comm.* núm. 151 b.

Los cálculos se han llevado a cabo de tres maneras distintas:

a. Se calcula para todas las temperaturas sólo el valor de B_A, aceptando para C_A y D_A los valores deducidos de VII. A. 3, y para E_A y F_A los

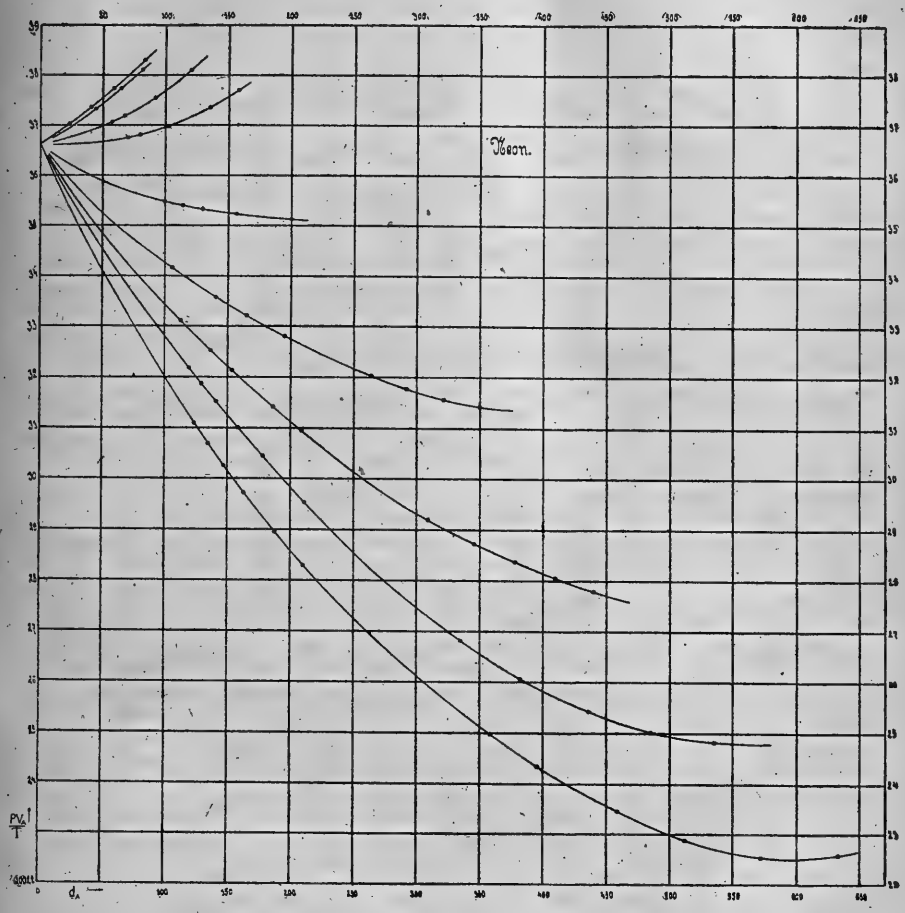


Fig. 4

deducidos de VII. 1 o de VII. A. 3 (lo que viene a ser lo mismo, según se ha hecho notar anteriormente).

b. Para las cuatro temperaturas más bajas se calculan B_A y C_A de las observaciones; el resto como en *a*.

c. Para todas las temperaturas se calculan B_A y C_A, de las observaciones, para — 200°,08 C., — 208°,10 C., y — 213°,08 C.; se calcula, además, del mismo modo D_A y para — 217°,52 C. también E_A; el resto como en *a*.

Los cálculos *c* fueron los primeros que se efectuaron y tenían por objeto el obtener la mejor concordancia posible con las observaciones. Entonces se vió que los valores de C_A no podían unirse mediante una curva continua, y mucho menos aún los de D_A, lo que probó claramente que los datos observados no bastaban para calcular C_A y D_A como funciones de la temperatura; por esta razón se realizaron los cálculos *a* y *b*, en los cuales se adoptan los valores de D_A, y en parte también los de C_A. La concordancia con las observaciones, como es natural, es para *a* y *b* notablemente menos buena que para *c*.

Los resultados de estos cálculos, llevados a cabo por el método de los mínimos cuadrados, se hallan reunidos en los cuadros II y III. El cuadro II da los coeficientes individuales calculados de las observaciones, según *a*, *b* y *c*; el cuadro III da los coeficientes deducidos de VII. A. 3 y los valores de A_A calculados con la ecuación

$$A_A = A_{A_0} (1 + 0{,}0036618\ \theta) \quad (1)$$

donde A_{A_0} tiene el valor + 0,99986 (2) ya publicado.

CUADRO II

θ	$B_A \times 10^3$	$B_A \times 10^9$	$C_A \times 10^6$
	Según *a*	Según *b*	
+ 20°	+ 0.54880		
0	47148		
— 103 ,01	16653		
— 141 ,22	055249		
— 182 ,60	— 0.093113		
— 200 ,08	15746	— 0.18779	+ 0.21531
— 208 ,10	19553	21706	18307
— 213 ,08	22305	24084	18407
— 217 ,52	24028	25880	19649

	$B_A \times 10^3$	$C_A \times 10^6$	$D_A \times 10^{12}$	$E_A \times 10^{18}$
	Según *c*			
+ 20°	+ 0.51578	+ 0.82778		
0	41334	1.1538		
— 103 ,01	069193	1.1515		
— 141 ,22	— 0.025378	0.71945		
— 182 ,60	13435	33607		
— 200 ,08	19667	27847	— 0.24096	
— 208 ,10	22926	25304	0.16102	
— 213 ,08	24625	21123	0.005848	
— 217 ,52	29313	36427	0.46739	+ 0.57517

(1) *Comm.* núm. 71.
(2) *Comm.* núm. 147 d.

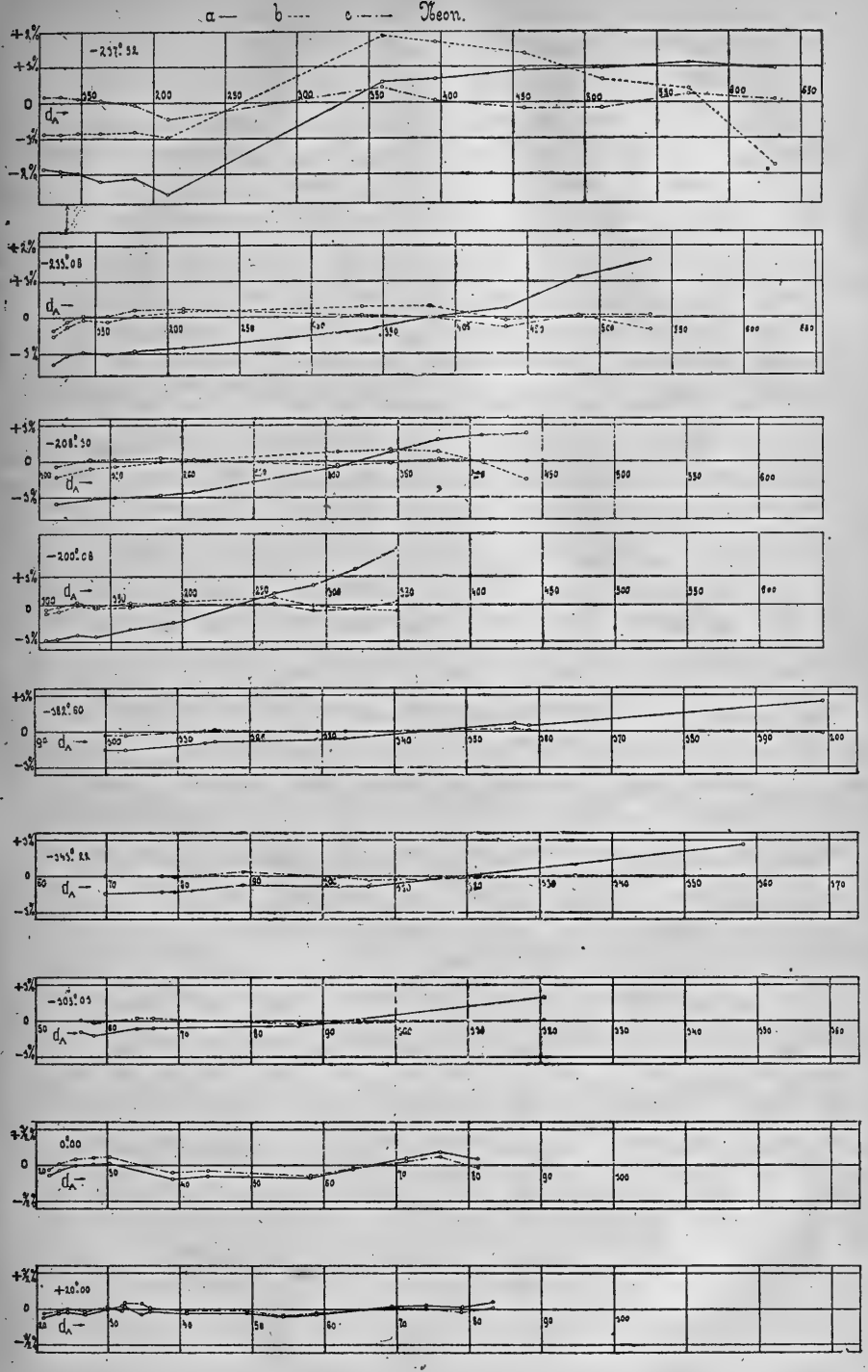

a — b ---- c —·— Neon.
+2%
+1%
0
-1%
-2%
d_A →
-237°.52
-233°.08
-208°.30
-200°.08
-182°.60
-343°.22
-303°.03
0°.00
+20°.00

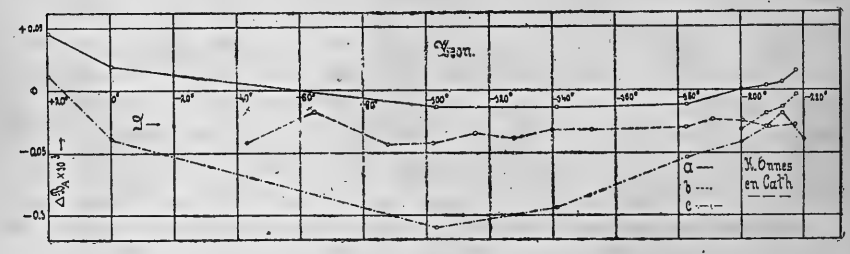
Fig. 5.

CUADRO III

θ	A_A	$C_A \times 10^6$	$D_A \times 10^{12}$	$E_A \times 10^{18}$	$F_A \times 10^{27}$
		Según VII. A 3			
+ 20°	+ 1.0731	+ 0.29747			
0	0.99986	25440			
— 103 ,01	62271	0.072156	+ 0.37445	— 0.1373	+ 40.29
— 141 ,22	48281	39576	28409	0.03754	12.51
— 182 ,60	33131	58524	12718	2409	— 4.190
— 200 ,08	26731	96581	11124	4293	5.666
— 208 ,10	23795	0.12219	0.081145	+ 0.04550	5.367
— 213 ,08	21971	14073	60843	4599	4.836
— 217 ,52	20345	15882	41215	4576	4.160

§ 11. Discusión y comparación con otras observaciones

Las diferencias entre los valores observados de pv_A y los calculados mediante estas ecuaciones se hallan representados gráficamente en la



ig. 6

figura 5, tomando como abscisas los valores de d_A, y como ordenadas, las referidas diferencias en tanto por ciento del valor de pv_A.

El examen de las derivaciones es, de este modo, más sencillo y palpable que si se hubiese dado en forma de cuadros numéricos.

El enlace de las nuevas series con las antiguas es, en general, muy satisfactorio; pero la isoterma de — 217°52 C. deja, sin embargo, algo que desear. Al paso que para la isoterma de — 200°,08 C. se ha logrado, con la fórmula más adaptada a las observaciones (cálculo *c*), hacer que las diferencias sean inferiores al 0,1 %, aparecen para la de —217°,52 C. desviaciones hasta de $^1/_2$ %.

Las diferencias entre los diferentes sistemas de valores de B_A, calculados en este trabajo y los deducidos de VII. A. 3; esto es

$$\Delta B_A = B_{A(calc)} - B_{A(VII\,A.\,3)}$$

están representadas gráficamente en la figura 6, así como también las diferencias encontradas por Cath y uno de nosotros (3) en medidas efectuadas a pequeñas presiones.

Es de notar que los valores de B_A deducidos según a, coinciden muy bien con los obtenidos de VII. A. 3. Los deducidos mediante φ difieren de estos últimos bastante más, como era de suponer. Sobre todo para bajas temperaturas dan valores demasiado bajos.

---

(3) P. G. Cath y H. Kamerlingh Onnes, *Comm.* núm. 152 c, presentada en los *Zittingsverlagen de Amsterdam,* en la que pronto aparecerá; valores provisionales en P. G. Cath., *Proefschrift. Leiden,* 1917, p. 77.

Estudio histórico, crítico y experimental sobre la constitución del agua oxigenada y sus derivados (1)

por

Antonio Ríus y Miró

Thénard, que en 1818 determinó la composición del agua oxigenada, la consideraba como el resultado de la unión de una molécula de agua electropositiva con un átomo electronegativo de oxígeno, mediante fuerzas distintas de la afinidad. Desde que aparecieron las fórmulas de constitución, hasta los trabajos publicados en 1882 por Moritz Traube, se la consideró constituída por una cadena de dos átomos de oxígeno, cada uno de ellos unido por una valencia a un átomo de hidrógeno. La indivisibilidad y la constancia que atribuían los químicos del siglo pasado a la valencia de los átomos no permite suponer otra constitución, y aun hace muy verosímil la fórmula H_2O_2 que se le atribuyó inmediatamente, sólo en nuestros tiempos establecida con seguridad gracias a la determinación del peso molecular [CARRARA.—*R. Accad. dei Lincei* [5] *1*, II, 19; ORENDORFF y WHITE, *Z. phys. Ch. 6*, 363; TAMMAN, *Z. phys. Ch. 4*, 443, y *12*, 431]. Traube fué el primer químico que evidenció las discrepancias entre la constitución admitida y las propiedades y síntesis conocidas del agua oxigenada; más tarde publicáronse numerosos trabajos acerca de esta constitución, sin haber llegado hasta ahora a determinarla de manera satisfactoria, para explicar todas las excepcionales propiedades que posee el agua oxigenada. Las dificultades radican en la insuficiencia del antiguo concepto de la valencia y en la imprecisión del moderno, y el intento de vencerlas es extraordinariamente interesante, porque se puede llegar a establecer una idea clara de la valencia partiendo de una fórmula de constitución bien determinada de un cuerpo que, como el agua oxigenada, tiene propiedades contradictorias. Interés más inmediato todavía ofrece la cons-

(1) Trabajo premiado por la Facultad de Filosofía de la Universidad de Basilea (Suiza).

titución del agua oxigenada si se tiene en cuenta el gran número de sus derivados, tanto en la Química Inorgánica como en la Orgánica, y cuya constitución depende de la que se atribuya al cuerpo originario.

Según Meissner [*Untersuchungen über den Sauerstoff*], el H_2O_2 es agua polarizada con antiozono, lo cual concordaba con las ideas de Schönbein sobre la constitución de los peróxidos, que clasificó en ozónidos (PbO_2, MnO_2, etc.), que dan ozono al reaccionar con los ácidos concentrados y antiozónidos (Ba_2O_2, Na_2O_2, etc.), que reaccionan con los ácidos, dando H_2O_2. Lenssen [*Journ. f. prakt. Ch. 81*, 276] cree que el agua oxigenada tiene, en las disoluciones ácidas, un oxígeno activo positivo, en tanto que es negativo en las disoluciones alcalinas.

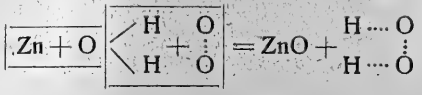
Antes de resumir los trabajos de M. Traube mencionaremos uno de Geuther [*Liebig's Ann. 224*, (1884), 201], porque fué el primero que publicó una fórmula de constitución distinta de la lineal o simétrica admitida por sus contemporáneos. Supone que la valencia máxima del hidrógeno es igual a tres, de cuya idea deriva la fórmula

$$\overset{III}{H}{=}O{-}O{-}H,$$

a la que, por absurda, no se prestó la menor atención.

El hecho de que la oxidación directa, mediante el oxígeno molecular *(autoxidación)*, exija generalmente temperatura elevada, mientras que en algunos casos puede realizarse a temperaturas relativamente bajas, como en las combustiones que se efectúan en los seres vivos, dió lugar a la publicación de una serie de trabajos por parte de M. Traube [Ber, *15*, 222, 659, 2421, 2434 [1.882]; *19*, 1111, 1115; *22*, *1496*, 1515; *26*, 1476] referentes a la activación del oxígeno molecular. Schönbein había observado ya que muchas autoxidaciones van acompañadas de la formación de agua oxigenada, y Traube descubrió nuevos ejemplos en la Química Inorgánica. En la primera de sus comunicaciones expuso la idea fundamental de que el H_2O_2 estaba constituída por la unión de una molécula entera de oxígeno a dos átomos de hidrógeno y que, por consiguiente, debía formarse allí donde se pusiesen en libertad átomos de hidrógeno en presencia de moléculas de oxígeno. El H_2O_2 no es, como se había creído hasta entonces, el producto de la oxidación del agua, y en ninguna de las reacciones en que se produce aquélla aparece oxígeno activo capaz de oxidar, por ejemplo, la disolución sulfúrica de índigo; cuando se agitan trozos de cinc y agua en presencia del aire se forma una cantidad considerable de H_2O_2, sin que al mismo tiemo sea decolorado el índigo. En esta reacción las moléculas de oxígeno no son descompuestas; pero sí las del agua, que al

reaccionar con el cinc, formando el hidróxido correspondiente, originan hidrógeno atómico capaz de reducir el oxígeno molecular, según la ecuación



$$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2.$$

En apoyo de su teoría publicó una serie de experimentos que le llevaron a los resultados siguientes:

1.° El H_2O_2 no puede tener la misma constitución que los peróxidos de Mn, Pb, Ag, etc., porque no se forma en el ánodo, sino que, por el contrario, allí es destruída.

2.° Su carácter reductor respecto de los cuerpos fuertemente oxidantes es innegable. Esta formación, cuyo estudio fué el principal mérito de los trabajos de M. Traube, adquiere una significación mucho más precisa cuando Gomberg descubre el radical del trifenilmetano y su transformación en un peróxido, por la reacción espontánea con el oxígeno gaseoso. La constitución de este peróxido, como derivado del agua oxigenada, se deduce de su formación mediante el Na_2O_2 y el cloruro de trifenilmetano [Gomberg Ber *33,* 3150]. Lo mismo puede afirmarse de los peróxidos de los demás radicales hoy conocidos.

3.° No se forma por oxidación del hidrógeno mediante cuerpos oxidantes u oxígeno naciente. Traube demostró, por ejemplo, que empleando como ánodo una lámina de paladio hidrogenado, o como cátodo un electrodo metálico recubierto con un peróxido, no hay formación de H_2O_2.

4.° No se conoce ningún oxidante capaz de oxidar al agua, y, por lo tanto, la idea de Thénard, según la cual el H_2O_2 es un producto de la oxidación del agua, es insostenible, como mucho antes, en 1866, había sostenido ya [Weltien, *Ann. der Ch. 138,* 129] fundándose en las reacciones del cloro y del ozono con el H_2O_2, de cuya comparación dedujo que el oxígeno desprendido proviene, como molécula entera, simultáneamente del agua oxigenada y del ozono.

5.° El H_2O_2 aparece donde haya oxígeno molecular en presencia de hidrógeno atómico. Como ejemplos se pueden citar: *a)* por electrólisis en el cátodo, cuando alrededor de éste se hace pasar una corriente de oxígeno (sobre esta formación véase también Bornemann [*Z. anorg. Ch. 34,* 1]); *b)* combustión lenta del Zn, Fe, Pb, Cu, hidruro de paladio, etc., en presencia de agua; *c)* combustión del hidrógeno.

Las propiedades reductoras del agua oxigenada las explica Traube ad-

mitiendo que los átomos de hidrógeno están unidos débilmente a la molécula de oxígeno. El oxígeno desprendido en estas reducciones proviene exclusivamente del H_2O_2, lo cual está en contradicción con la hipótesis, muy generalizada, que explica la reducción por una oxidación; es decir, suponiendo que un átomo activo del H_2O_2 se une con un átomo de oxígeno del cuerpo reducido para formar una molécula de aquel elemento [BRODIE, *Philos. Trans. 1850*, II, 759]. Según Traube, el H_2O_2 es un reductor comparable al ácido sulfhídrico o al hidruro de paladio, como quieren indicar las siguientes ecuaciones:

$$MnO_2K_2O + 5H_2(O_2) = 2MnO + K_2O + 5H_2O + 5(O_2),$$

$$H_2(O_2) + O(O_2) = H_2O + 2(O_2),$$

$$H_2(O_2) + 2Cl = 2HCl + (O_2).$$

Siendo el H_2O_2 incapaz de oxidar al fósforo o al oxalato potásico en caliente, deduce Traube que las propiedades oxidantes no son debidas al oxígeno naciente formado por su descomposición, y unas veces las explica fundándose en que en el oxígeno está más condensado que en el estado gaseoso, y otras veces las atribuye a una hidroxilación, como, por ejemplo, en las reacciones siguientes:

$$\left|\begin{array}{cc} O-H & H \\ \dot{O}-H & H \end{array}\right| = \begin{array}{c} OHH \\ OHH, \end{array}$$

$$H_2O_2 + Zn = Zn(OH)_2,$$

$$H_2O_2 + Pb = Pb(OH)_2,$$

$$H_2O_2 + SO_2 = SO_2(OH)_2,$$

$$4H_2O_2 + PbS = PbS(OH)_8 = Pb(SO_4) + 4H_2O.$$

El H_2O_2 no puede estar formada por dos hidroxilos, porque de ser así debería poderse formar en el ánodo, lo cual no pudo comprobar electrolizando una disolución de hidróxido de bario. Además, la fórmula del ozono sería

$$\begin{array}{c} O-O \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

que exige la equivalencia de los tres átomos de oxígeno. El ozono deriva del agua oxigenada por snbstitución de los átomos de hidrógeno por uno de oxígeno. El oxígeno es divalente; pero la molécula tiene todavía dos valencias libres, con las cuales se une a dos átomos de hidrógeno. Des-

graciadamente, Traube, en su última publicación, llegó a afirmar que el oxígeno, en su molécula, es trivalente, idea que forzosamente encontró una viva oposición, porque ninguno de los elementos de su grupo, en la clasificación periódica, presenta una valencia análoga,

De la posición del oxígeno en la clasificación periódica de los elementos puede deducirse la posibilidad de que funcione como tetravalente. De una manera experimental pareció demostrarlo Friedel [*Bull. Soc. chim. 24*, 166, 241]. al descubrir la combinación del ácido clorhídrico con el éter metílico, y posteriormente Collie y Ticke [*Chem. Soc. Tr. 75*, 710], comparando las propiedades de la dimetilpirona con el dimetilpiridón.

Una serie numerosísima de trabajos, en el dominio de la Química Orgánica y de la Físico-Química, han venido a comprobar que el oxígeno, además de sus dos valencias normales, posee otras dos más débiles, que se manifiestan en casi todos los compuestos oxigenados del carbono. Kingzett [*Chem. News 46*, 141, 183], partiendo de la tetravalencia del oxígeno, asignó, por primera vez, al agua oxigenada la constitución asimétrica $H_2 = O = O =$, y su hipótesis encontró muy pronto numerosos defensores, entre los cuales se halla Spring [*Z. anorg. Ch. 8*, 424; *Bulletins de l'Academie de Belgique* [3] *29*, 363, 479], quien al estudiar algunas propiedades físicas del agua oxigenada dedujo que en ella se conservan poco alteradas las del oxígeno elemental.

El color azul del agua oxigenada es cincuenta veces más intenso que el del agua y mucho menos intenso que el del oxígeno líquido. De la misma manera, el ioduro del tetrametilamonio es incoloro, en tanto que las combinaciones moleculares de éste con 2 ó 4 átomos de iodo son verdes y violeta; es decir, de un color tanto más parecido al del iodo cuanto mayor es la concentración del mismo y menos fuerte su unión con el resto de la molécula. Por lo tanto, conforme había sostenido ya Traube, el agua oxigenada contiene el oxígeno en un estado más parecido al molecular que lo exigido por la constitución lineal primitiva. Del calor específico del agua oxigenada, menor que el exigido por la ley de Woestyn, deduce además Spring que en ella ni el hidrógeno ni el oxígeno han perdido completamente su energía potencial, lo cual concuerda también con las ideas de Traube.

En 1895 publicó Brühl [*Ber. 28*, 2847] el resultado de las medidas del índice de refracción del agua oxigenada, y dedujo de ellas que este cuerpo posee una constitución lineal con dos átomos de oxígeno tetravalente, que representó por la fórmula:

H · O : O · H,

poco distinta de la que primeramente se aceptó, a pesar de reconocer en ella la tetravalencia del oxígeno. Las constantes ópticas del oxígeno crecen de una manera gradual desde el agua hasta el oxígeno líquido, presentando en el H_2O_2 un valor intermedio, conforme puede verse en el cuadro siguiente, que fué calculado restando de las constantes de las diferentes moléculas las de dos átomos de hidrógeno:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
Oxígeno en H_2O, (2O).....	2,968	3,212	0,036
— en H_2O_2, (2O).....	3,591	3,717	0,055
— (2O) molecular líquido.....	3,958	3,964	»

Con la existencia de un doble enlace crecen considerablemente las constantes ópticas del oxígeno, como puede deducirse al comparar las constantes del H_2O con las del oxígeno líquido; y como el enlace múltiple del oxígeno en el agua oxigenada ha de ser más débil que en el oxígeno molecular, sus constantes ópticas en éste han de ser mayores que en aquélla, conforme lo halló Brühl.

Si se restan de las constantes espectroscópicas del H_2O las de un átomo de hidrógeno, se obtiene para el hidroxilo:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
H · O ·	2,59	2,66	0,05

Como las constantes de este grupo no sufren ninguna gran variación cuando está unido al carbono o al nitrógeno, no hay ninguna razón para creer que varíen cuando se unan con otro hidroxilo. Aceptando para el H_2O_2 la constitución H — O — O — H se tendría:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
H · O · O · H.....	5,18	5,32	0,10

mientras que se observó:

	5,79	5,82	0,14

Las diferencias son mucho mayores que las observadas con diferentes muestras de agua oxigenada, y, por lo tanto, deduce Brühl que la constitución H — O — O — H es falsa.

Kauffmann [*Die Valenzlehre*, Stuttgart, 1911, pág. 275] hizo de nuevo los cálculos de Brühl, teniendo en cuenta solamente los enlaces, de la siguiente manera: el H_2O tiene exclusivamente dos enlaces H — O, y su

refracción molecular está representada por $2E_{OH}$. El H_2O_2 contiene además el enlace O — O, y, por tanto, su refracción molecular será $2E_{OH} + E_{O-O}$. La diferencia entre la refracción molecular del agua oxigenada y la del agua mide el valor de E_{O-O}, que es:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
E_{O-O}	2,10	2,11	0,04

Como la molécula del oxígeno tiene la constitución O = O, su refracción molecular será $2E_{O-O}$.

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
$2E_{O-O}$	4,20	4,22	0,08

valores bastante concordantes con los hallados para el oxígeno molecular, que son:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
Oxígeno líquido	3,958	3,964	0,069
— gaseoso	»	4,09	»

y que, de aceptar como mejor fundados los cálculos de Kauffmann, probarían todo lo contrario de lo que dedujo Brühl de los suyos.

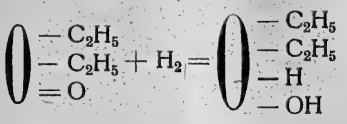
La absorción eléctrica anormal que, según Drude [*Z. phys. Ch. 23,* 267 (1897)], caracteriza a los cuerpos que poseen algún hidroxilo, falta en absoluto en el H_2O_2, lo cual está conforme con los resultados de Brühl respecto de las constantes ópticas de este cuerpo. H. T. Calvert [*Ann. der Phys.* [4] *1,* 483 (1901)] ha encontrado para el H_2O_2 una constante dieléctrica mucho mayor que la del agua, como ya dedujo Brühl de la existencia de valencias libres en la constitución propuesta por él, y que, por otra parte, está conforme con el poder ionizante del H_2O_2.

F. Richaz [*Ber. 21,* 1675 (1.888)] trató de explicar la constitución del agua oxigenada mediante una aplicación arbitraria de la teoría de los iones, que, a nuestro entender, no merece la pena de ser detallada.

En 1900, A. Baeyer y V. Villiger [*Ber. 33,* 3387], en un trabajo sobre el peróxido de etilo, hacen revivir la vieja constitución lineal basada en la divalencia del oxígeno: H — O — O — H. Las razones en que se fundan dichos autores son las siguientes:

1.ª La reducción del peróxido de dietilo con el cinc produce dos moléculas de alcohol etílico, mientras que la fórmula asimétrica de Kingzett hace presumir que el producto de la reducción sea el éter correspondien-

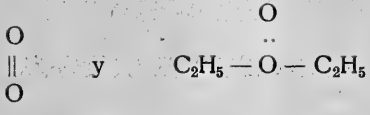
te. Efectivamente, la reacción tendría que realizarse de la siguiente manera:



y este cuerpo, sin duda, tiene que descomponerse dando H_2O y $C_2H_5 - O - C_2H_5$. Esta reducción ha sido repetida con iguales resultados por R. Willstätter y E. Hauenstein [*Ber 42*, 1839] por medio del hidrógeno en presencia del platino. Además, demostraron que la reducción del peróxido de benzoílo conduce al ácido benzoico y no al anhidrido correspondiente.

2.ª La fórmula vieja está conforme con el hecho de que, agitando veinticuatro horas el peróxido de etilo con una disolución alcalina de ácido pirogálico, sólo una parte del peróxido se transforme en alcohol.

Comparando las fórmulas:



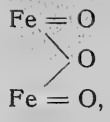
no se comprende por qué estos dos cuerpos no actúan del mismo modo sobre el mismo reactivo.

Desde Schönbein se acepta que en las autoxidaciones una molécula de oxígeno se fija entera sobre el cuerpo autoxidable para formar un superóxido (molóxido), cuya posterior descomposición determina la naturaleza del producto de la oxidación [ENGLER, *Krit. Studien*, *Vieweg 1904;* BACH, *Comp. rend. 124*, 951; MANCHOT, *Ann. Chem. 325*, 93]. Así demostró Manchot que en la oxidación de las sales ferrosas se forma primero el óxido Fe_2O_4, en el cual, según este autor, el hierro funciona como tetravalente. Según Engler, la molécula del oxígeno constituye un sistema no saturado que posee valencias libres, mediante las cuales se fija sobre otras moléculas; estas valencias provienen de la disociación de algunas moléculas de oxígeno en esta forma:

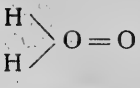
que están en equilibrio con las no disociadas:

Para Manchot, una de las dos valencias que unen los átomos de oxígeno es más débil y puede ser rota con facilidad por el cuerpo autoxidable. Ambas teorías llevan a la constitución H — O — O — H del agua oxigenada. J. Meyer [*J. prakt. Ch. 72*, 278 (1905)] cree que uno de los átomos que forman la molécula del oxígeno funciona como tetravalente, y como tal se fija sobre los cuerpos reductores.

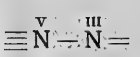
El tetróxido de hierro de Manchot tiene, con arreglo a esta teoría, la constitución



de suerte que el hierro adquiere directamente la valencia que en definitiva ha de presentar después de la oxidación. Como consecuencia inmediata de ello atribuye J. Meyer al agua oxigenada la constitución asimétrica



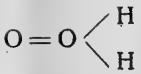
con un solo átomo de oxígeno tetravalente. La posibilidad de que los dos átomos de oxígeno funcionen en la misma molécula con valencias distintas, la deduce Meyer de la variedad y estabilidad de los compuestos de nitrógeno del tipo



(clorhidrato de hidracina), comparadas con las que presentan los derivados

Este razonamiento hay que tener en cuenta que está mal fundado, pues según las ideas de Werner la fórmula de las sales de NH_4 y N_2H_4 no exige la hipótesis de la pentavalencia del nitrógeno, y se les debe considerar como productos de adición del amoníaco o de la hidracina con los ácidos por medio de valencias secundarias.

De la fórmula



se derivan fácilmente otros cuerpos conocidos o hipotéticos, tales como

$$O = O = O \text{ (ozono)},$$

$$O = O \begin{cases} H \\ OH \end{cases} \text{ (trióxido de hidrógeno)},$$

$$O = O \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \text{ (ácido ozónico)},$$

$$O = O \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \text{ (tetróxido de potasio)}.$$

Dada la vecindad y parentesco del azufre con el oxígeno en la clasificación periódica, cabe considerar el anhidrido sulfuroso como un derivado del mismo tipo: O = O = S, y cuyas propiedades presentan cierta analogía con las del agua oxigenada. Los dos pares de valencias del oxigeno tetravalente no son igualmente fuertes, análogamente a lo que pasa con el pentacloruro de fósforo, cuya disociación

$$Cl_5P \rightleftarrows Cl_3P + Cl_2$$

es muy fácil. Meyer cree que el oxígeno divalente está más fuertemente unido al oxígeno tetravalente que el hidrógeno, fundándose en los trabajos ya citados de Spring sobre las propiedades del oxígeno en la molécula del H_2O_2; pero no excluye la posibilidad de la existencia de un isómero en que pase lo contrario. Quedan así explicadas las propiedades oxidantes y reductoras del agua oxigenada, difíciles de comprender con la constitución lineal, y se evitan al mismo tiempo las objeciones que siempre ha motivado la hipótesis de la existencia de dos hidroxilos en aquel cuerpo.

No creemos que con las teorías de Werner se haya tratado de explicar la constitución del H_2O_2. En cambio, este autor en su libro *Neuere Anschauungen auf dem Gebite der anorganischen Chemie, 3.ª edición, Braunschweig, 1913, pág. 159*, dice que la molécula entera de oxígeno puede saturar una valencia de coordinación, y asigna al ácido de Caro la fórmula

$$\begin{bmatrix} O \\ OSO_2 \\ O \end{bmatrix} H_2,$$

considerándolo como un compuesto oxiperoxidado. Análoga fórmula atribuye al ácido percrómico y a sus derivados

$$\begin{matrix} O_2 \\ OCr, \\ O \end{matrix} \qquad \begin{bmatrix} NH_3 & O_2 \\ NH_3CrO \\ NH_3 & O \end{bmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} Cy & O_2 \\ CyCrO \\ Cy & O \end{bmatrix} K_2;$$

así como a los pervanadatos, pertungstatos, pertitanatos, etc.

Por lo demás, no parece posible representar al H_2O_2 con las fórmulas de Werner, porque el H no puede ser el átomo central, y si lo fuese uno de oxígeno, el otro debería funcionar de distinto modo, lo cual no concuerda con las propiedades del H_2O_2, según veremos más adelante.

Los derivados del agua oxigenada

El agua oxigenada forma numerosos derivados que pueden clasificarse en dos grupos: El primero de ellos comprende los compuestos de adición, comparables a los cuerpos que contienen agua de cristalización; el H_2O_2 puede llegar a sustituir el agua de los hidrogeles, como pasa con el ácido silícico. En el segundo grupo están todos los derivados por substitución parcial o total del hidrógeno por metales o radicales minerales u orgánicos. Si bien los cuerpos del primer grupo presentan, en disolución acuosa, las mismas propiedades que el agua oxigenada, y entre los derivados del segundo grupo hay algunos con propiedades tan características que es imposible confundirlos con los primeros, la mayor parte de ellos se hidrolizan con tanta facilidad, que realmente se manifiestan también como una disolución de agua oxigenada; añádase a esto la inestabilidad, que impide preparar los cuerpos anhidros o puros, y se comprenderá la dificultad que supone la clasificación de los derivados del agua oxigenada.

E. H. Riesenfeld y W. Mau [*Ber 42*, 4377, *44*, 3589] han propuesto, para distinguirlos, su acción sobre el ioduro potásico en disolución neutra; pues mientras los cuerpos que contienen el H_2O_2 como agua de cristalización apenas reaccionan, la reacción es casi total con los derivados del segundo grupo. Este criterio es inaplicable a los cuerpos que sólo pueden existir en disolución ácida, para los cuales proponemos nosotros el ensayo de su reacción con el H_2O_2. Partiendo de la idea de que ésta es un reductor enérgico y que, por lo tanto, ha de poder reducir a sus derivados por substitución, todos más oxidantes que ella, en tanto que no debe reaccionar consigo misma en los cuerpos que la contienen como agua de

cristalización, hemos demostrado que, efectivamente, los ácidos percrómico, monoperfosfórico y pervanádico reaccionan con el agua oxigenada. La inestabilidad de estos cuerpos, en disolución ácida, y la dificultad que ofrece la titulación del H_2O_2 en presencia de los perácidos, nos ha impedido estudiar con detalle esta reacción. Con el ácido percrómico y el monoperfosfórico hemos podido demostrar que desaparecen simultáneamente el H_2O_2 y el perácido y con aquel último aproximadamente en la relación molecular exigida por la reacción

$$H_3PO_5 + H_2O_2 = O_2 + H_3PO_4 + H_2O.$$

En los demás casos sólo hemos podido comprobar que una mezcla de H_2O_2 con el perácido pierde su poder oxidante más rápidamente que cada uno de sus componentes por separado; la titulación del H_2O_2 es imposible en presencia de un perácido, cuyas propiedades químicas son las mismas que las de aquélla. Ensayos hechos con el ácido perbenzoico no condujeron a ningún resultado, porque este cuerpo es muy inestable. Con los perboratos, en disolución ácida, la estabilidad del H_2O_2 no experimenta ninguna variación sensible, lo cual se comprende fácilmente si se recuerda que, de existir el ácido perbórico, ha de estar casi completamente hidrolizado en disolución acuosa. La reacción del ácido de Caro con el H_2O_2, descubierta por Price y Friend [*Proc. Chem. Soc. 20*, 187], y la análoga del ácido persulfúrico [J. A. Newton Friend. *J. of the Chem. Soc. 85*, 1523], presentan, por lo tanto, una generalidad muy notable en los demás derivados por substitución del H_2O_2, suficientemente estables para permitir su estudio.

La substitución del hidrógeno en el H_2O_2 puede ser parcial o total, resultando así los cuerpos del tipo

$$RO_2H \quad \text{y} \quad RO_2R,$$

que presentan propiedades muy distintas y que se conservan al variar la naturaleza de los radicales. Fundándose en esta clasificación natural, propuso Baeyer el nombre de hidroperóxidos para los derivados del tipo RO_2H, como por ejemplo el CCl_3CHOHO_2H *(hidroperóxido de cloral)* y el de peróxidos para los del tipo RO_2R, tales como el $C_6H_5COO_2COC_6H_5$ *(peróxido de benzoilo)*, $HOOCC_6H_4COO_2COC_6H_4COOH$ *(peróxido del ácido ftálico)*, $C_6H_5CH\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}CHC_6H_5$ *(diperóxido del aldehido benzoico)*, $[(CH_3)_2CO_2]_3$ *(triperóxido de la acetona)*, etc.

Desgraciadamente, unas veces para abreviar, y otras para no modificar la denominación antigua, dió nombres a muchos cuerpos apartándose de esta nomenclatura, como, por ejemplo, el ácido persulfúrico $H . SO_3 . O_2 . SO_3 . H$, que debería llamarse peróxido del ácido sulfúrico o ácido peroxisulfúrico; el ácido de Caro HSO_3O_2H, que llamó monopersulfúrico en lugar de hidroperoxisulfúrico; el ácido perbenzoico $C_6H_5COO_2H$, cuyo nombre debería ser hidroperoxibenzoico, etc., nombres que sólo conducen a una gran confusión y que nada dicen de su estructura.

Tiene esta nomenclatura, aun aplicándola rigurosamente, el inconveniente de llamar óxidos a cuerpos que por su constitución y propiedades más bien corresponden a la categoría de anhidridos o éteres, tales como el ácido persulfúrico,

$$\begin{matrix} SO_3H \\ \diagdown \\ \quad O_2 \\ \diagup \\ SO_3H, \end{matrix}$$

cuya estructura es completamente análoga a la del anhidrido

$$\begin{matrix} SO_3H \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ SO_3H; \end{matrix}$$

el $C_2H_5O_2C_2H_5$, llamado peróxido de etilo, cuyo análogo $C_2H_5OC_2H_5$ es un éter, y el peróxido de benzoílo, que corresponde al anhidrido benzoico.

Para evitar este inconveniente, nosotros proponemos anteponer el prefijo *anhidroper* al nombre del radical de que derivan los cuerpos del tipo RO_2R, lo cual está justificado por el hecho de que su formación exige un anhidrido, conforme hemos probado en la oxidación del ácido sulfúrico mediante el ozono, y cómo justifica su formación electrolítica mediante la acción anhidrizante del ánodo. Para abreviar, y aun para evitar que si un día llegase a descubrirse la posibilidad de formarlos por oxidación directa del cuerpo hidratado pudiese quedar injustificada esta denominación, proponemos también el empleo de la partícula abreviada *per*. Para los cuerpos del tipo RO_2H creemos ventajosa la denominación de *hidroperderivados*.

Para aclarar esta nomenclatura ponemos a continuación los nom-

bres propuestos por nosotros, al lado de los que les corresponden con arreglo a la nomenclatura de Baeyer:

Fórmula	Según Baeyer	Nueva nomenclatura
HSO_3O_2H	Ácido hidroperoxisulfúrico, monopersulfúrico.	Ácido hidropersulfúrico.
$HSO_3O_2SO_3H$	Ácido peroxisulfúrico o persulfúrico	Ácido anhidroper o persulfúrico.
$H_2PO_3O_2H$	Ácido hidroperoxifosfórico	Ácido hidroperfosfórico.
$H_2PO_3O_2PO_3H_2$	Ácido peroxifosfórico	Ácido anhidroper o perfosfórico.
$C_2H_5O_2C_2H_5$	Dietilperóxido	Etil-anhidroper (per)-etilo.
$C_2H_5O_2H$	Etilhidroperóxido	Hidroperetilo.
$C_6H_5COO_2H$	Ácido hidroperoxibenzoico (perbenzoico).	Ácido hidroperbenzoico.
$HOCOC_6H_4..COO_2H$	Ácido hidroperoxidoftálico (ác. monoperftálico)	Ácido hidroperftálico.
$HO_2COC_6H_4CO \cdot O_2H$	Ácido dihidroperoxidoftálico (diperftálico).	Ácido dihidroperftálico
$CCl_3CH(OH)O_2H$	Hidroperóxido de cloral.	Hidropercloral.
$CCl_3CH(OH)O_2OHCHCCl_3$	Peróxido del hidrato de dicloral.	Hidrato del anhidropercloral o del percloral.

Creemos que, sin apartarnos en ningún caso de la regla propuesta, y teniendo siempre en cuenta la constitución, conseguimos con nuestra nomenclatura nombres más cortos, sin necesidad de abreviar. La denominación de anhidroperderivados para los cuerpos de constitución RO_2R está hoy justificada por nuestros experimentos, y difícilmente podrá llegarse a obtener derivados análogos por oxidación de los cuerpos no anhidrizados, ya que la reacción debería ser trimolecular y, por lo tanto, poco probable, mientras que la oxidación de un anhidrido no exige más que la presencia de una molécula de éste y un átomo de oxígeno, a pesar de lo cual se realiza sólo en muy determinadas ocasiones.

Los caracteres distintivos entre las dos clases de derivados por substitución del H_2O_2, pueden resumirse en el mayor poder oxidante de los cuerpos del tipo RO_2H y la carencia de poder reductor de los del tipo RO_2R.

Los cuerpos del tipo RO_2H presentan a menudo cierto poder reductor frente al $KMnO_4$, que se manifiesta, de preferencia, en disolución fuertemente ácida. Sin embargo, es más frecuente la reacción inversa que se efectúa en disoluciones diluídas, en virtud de la cual las sales manganosas son transformadas en ácido permangánico. D'Ans [*Z. anorg. Ch. 73*, 325] la encontró en los ácidos peracético, perpropiónico y perbutírico (todos

ellos hidroperácidos); con el ácido perfórmico no pudo demostrarla a causa de su inestabilidad. El ácido perbenzoico de Baeyer también la presenta, y con él casi todos sus análogos. Particularmente, fácil de demostrar es esta reacción con el ácido hidroperfosfórico (monoperfosfórico), que puede servir de reactivo muy sensible para las sales manganosas. En la parte experimental de este trabajo demostramos que el producto de la oxidación no puede ser una sal mangánica, porque el poder oxidante por cada átomo de manganeso es muy superior al que corresponde al ión $Mn^{\cdots}$, y que, por lo tanto, debe ser el ácido permangánico.

La reacción de los hidroperderivados con el ácido iodhídrico es instantánea y total, en lo que se distinguen perfectamente de los perderivados y del H_2O_2. Si en algún caso la reacción en disolución acuosa es lenta, debe atribuirse a la hidrólisis que los transforma en H_2O_2, lo cual puede reconocerse fácilmente ensayando las reacciones con el ácido titánico o crómico (Barreswill), que no presenta ninguno de los derivados por substitución del H_2O_2.

Los derivados del tipo RO_2R son generalmente cuerpos dotados de un poder oxidante débil. Alguno de ellos, como, por ejemplo, el etil-per-etilo $C_2H_5O_2C_2H_5$ *(peróxido de etilo),* ni siquiera son reducidos por el sodio metálico. Su reacción con el HI es lenta, aunque generalmente sea completa. Si alguna vez, como el ácido perfosfórico, oxidan las sales manganosas, debe atribuirse a la hidrólisis, que los transforma en el hidroperderivado correspondiente. Oxidan fácilmente, unas veces en frío y otras calentando, los reductores enérgicos, como las sales ferrosas y estannosas.

Una propiedad muy general de los derivados RO_2R es su hidrólisis, que los transforma en los hidroperderivados correspondientes:

$$RO_2R + H_2O = RO_2H + ROH.$$

La reacción

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

es conocida desde hace tiempo, y nosotros hemos demostrado la análoga del ácido perfosfórico:

$$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4.$$

D'Ans (loc. cit.) demostró que el H_2O_2 puede substituir al H_2O en el caso del ácido persulfúrico, transformándolo en dos moléculas de ácido de Caro:

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5.$$

A su vez, los hidroperderivados dan por hidrólisis H_2O_2, según la reacción

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2.$$

En algunos casos esta hidrólisis se efectúa con sólo disolver en el agua, de lo cual constituyen un ejemplo bien conocido los perboratos. El ácido perftálico se hidroliza ya en disolución alcalina [A. BAEYER y V. VILLIGER, *Ber.*, *34*, 762]:

$$C_6H_4 \begin{cases} COO_2CO \\ CO_2HHO_2C \end{cases} C_6H_4 + H_2O = C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} COO_2H \\ CO_2H \end{cases};$$

pero lo más frecuente es que estas reacciones sólo se realicen en presencia de un ácido fuerte y concentrado, lo cual constituye una paradoja de difícil explicación.

Desarrollo crítico

En esta parte de nuestro trabajo trataremos de explicar las propiedades del agua oxigenada y de sus derivados valiéndonos de las fórmulas de constitución expuestas anteriormente, procurando que los hechos conocidos hagan, por cuenta propia, la crítica de las constituciones propuestas hasta ahora.

FORMACIÓN.—La formación del H_2O_2 mediante la unión de dos atómos de hidrógeno a una molécula entera de oxígeno, puede indicar que en el H_2O_2 los dos átomos de oxígeno conservan una unión parecida a la que tienen al estado molecular; pero no permite especificar más íntimamente la constitución.

Se ha repetido mucho que la antigua concepción del H_2O_2 como producto de la oxidación del agua, es insostenible, porque esta oxidación no se puede realizar. Posible o imposible semejante oxidación, la fórmula de constitución del H_2O_2 no podría deducirse con seguridad, porque el átomo de oxígeno lo mismo puede entrar alargando la cadena que forma el agua $H-O-H \rightarrow H-O-O-H$ que fijándose sobre el otro átomo de oxígeno $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O=O$, aunque esto último, por ser más sencillo, parecería lo más probable. Sin embargo, importa hacer constar que algunos hechos parecen demostrar la formación del H_2O_2 por oxidación del H_2O. Cuando se agita éter en presencia de agua y oxígeno, adquiere un poder oxidante que cualitativamente se con-

funde con el del H_2O_2. Según Dunstan y Dymond [*Chem. News, 61,* 237; *J. Chem. Soc., 57,* 574, 988; *C 1890* I, 1050; II 84; *1891* I, 133], se forma peróxido de etilo que posteriormente es hidrolizado por el agua, dando H_2O_2 y regenerando el éter. Por lo tanto, se puede formar directamente un derivado del H_2O_2 por oxidación de un cuerpo cuya estructura es muy análoga a la del agua. La oxidación electrolítica directa del agua es difícil de demostrar, porque siendo muy poco conductora, hay que añadirle un electrólito que aumente su conductibilidad, el cual, por su oxidación primaria y posterior transformación en H_2O_2, puede conducir a resultados falsos, como en la electrólisis de disoluciones de ácido sulfúrico, en la que se observa a menudo la formación de pequeñas cantidades de agua oxigenada, que proviene de la hidrólisis del ácido de Caro, que a su vez se forma por hidrólisis del ácido persulfúrico, al parecer único producto de la oxidación electrolítica directa. E. G. Riesenfeld y B. Reinhold [*Ber, 42,* 2977] demostraron la formación anódica de H_2O_2 electrolizando a temperaturas inferiores a — 40°C. una disolución muy concentrada de KOH. Nosotros hemos conseguido obtener disoluciones de H_2O_2 más concentradas, con mejores rendimientos y a temperaturas superiores a 0°, adicionando fluoruro potásico a las disoluciones de potasa cáustica de concentraciones muy variables. (Véase la parte experimental más adelante.) Los rendimientos son pequeños porque, como es sabido, el H_2O_2 es destruída en el ánodo y sólo se llega a disoluciones $^1/_{25}$ n. de este cuerpo. Como el oxígeno molecular no reacciona con el hidróxido potásico, queda eliminada la posibilidad de que se forme un molóxido. Por otra parte, el ozono da con KOH un ozonato [Baeyer y Villiger. *Ber, 35,* 3038; Manchot, *Ber, 40,* 4988], que según Baeyer carece de propiedades oxidantes; además, Riesenfeld y Reinhold *(loc. cit.)* demostraron qun la descomposición del ozonato en disolución alcalina no da agua oxigenada. Queda sólo la posibilidad de que se forme H_2O_2 o su sal sódica NaO_2H, llamada por Tafel [*Ber, 27,* 2297] *Natrylhydrat.* Sobre este cuerpo véase también Wolffenstein y Peltner [*Ber, 41,* 280] y D'Ans y Friederich [*Z. anorg. Ch., 73,* 326], quienes han demostrado que se trata realmente de uno de los derivados más sencillos del H_2O_2. Además, nosotros hemos podido realizar, con el ácido monoclorosulfónico y el NaO_2H, la misma síntesis del ácido persulfúrico que antes hizo D'Ans *(loc. cit.)* con H_2O_2 anhidra. (Véase la parte experimental.) Por lo tanto, creemos demostrado que el agua puede ser oxidada en el ánodo hasta H_2O_2, o al menos hasta uno de sus derivados más próximos.

La formación electrolítica de derivados del H_2O_2 se conoce desde hace

mucho tiempo, como, por ejemplo, la del ácido persulfúrico; sin embargo, se consideraba esta reacción como el producto de la unión de dos iones HSO_4' descargados, que conduce inmediatamente al $H_2S_2O_8$. La hidrólisis de éste es la causa, según se acepta generalmente, de la formación del ácido de Caro que acompaña casi siempre al $H_2S_2O_8$ electrolítico. En nuestro trabajo sobre la formación del perfosfato y monoperfosfato potásicos, hemos probado que estos cuerpos se forman respectivamente por oxidación del pirofosfato y perfosfato correspondiente, lo cual exige la entrada de un átomo de oxígeno al lado de otro átomo del mismo elemento en las cadenas

$$O=P=(OH)_2 \qquad O=P=(OH)_2$$
$$\diagdown\!O\!\diagup \quad \text{y} \quad \diagdown\!O_2\!\diagup$$
$$O=P=(OH)_2 \qquad O=P=(OH)_2 .$$

Por lo tanto, si son posibles estas reacciones, nada puede extrañar que también lo sea la oxidación del agua hasta H_2O_2, o la del ácido persulfúrico hasta H_2SO_5.

Demostrada la posibilidad de oxidar el agua y otros cuerpos del mismo tipo hasta H_2O_2 o sus derivados, nos importa hacer constar que estas reacciones son muy difíciles y poco frecuentes, contrariamente a lo que podría esperarse si se admite la constitución $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\diagup O=O$ para el agua oxigenada. En la parte experimental describimos una larga serie de ensayos encaminados a oxidar el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico con cuerpos oxidantes de elevado potencial, tales como el plomo tetravalente $[(SO_4)_2Pb]$, peróxido de níquel, cobalto trivalente $[Co_2(SO_4)_3, 18H_2O]$ y permanganato potásico, todos los cuales poseen una constitución completamente distinta de la del agua oxigenada, y que, por lo tanto, serían a propósito para demostrar la oxidación directa de aquellos ácidos sin necesidad de emplear un grupo de átomos de oxígeno unidos previamente, del mismo modo que en el H_2O_2. Todos estos ensayos han dado resultados absolutamente negativos, hasta en el caso del peróxido de níquel que, según C. Tubandt y W. Riedel [*Z. f. anorg. Ch., 72,* 219], se disuelve en el ácido fosfórico, dando ácido monoperfosfórico, reacción que hemos tratado inútilmente de comprobar. En cambio, hemos podido confirmar la oxidación del anhidrido sulfúrico y del ácido sulfúrico fumante por medio del ozono, reacción descripta por primera vez por Schmidlin y Massini [*Ber, 43,* 1169] y que estudiamos con algún detalle en la parte experimental de este trabajo. De todos nuestros experimentos en este terreno, se llega a las siguientes conclusiones: 1.ª Los oxidantes enérgicos,

de constitución distinta de la del H_2O_2, son destruídos rápidamente cuando se ponen en contacto del anhidrido sulfúrico o de alguno de los anhidridos de este ácido; en el ácido sulfúrico concentrado o diluído, la descomposición, si se efectúa, es muy lentamente. 2.ª Los oxidantes enérgicos reducen los perácidos, siempre que no estén demasiado diluídos, conforme a una reacción parecida a la del ácido permangánico con el agua oxigenada. 3.ª El ozono oxida solamente los anhidridos del ácido sulfúrico, y jamás el mismo ácido, o sus disoluciones acuosas. No carece, por lo tanto, de lógica el suponer que la descomposición provocada por el SO_3 sobre los oxidantes con que hemos trabajado sea debida a la formación primaria de un perácido, a expensas de algún compuesto anhidrizado del ácido sulfúrico y a la reacción posterior o inmediata con el oxidante que todavía no reaccionó. Esta hipótesis, que explica bien los hechos observados, está de acuerdo con la teoría de F. Fichter y Ed. Krummenacher [*Helvetica Chimica Acta, 1*, 146], sobre la formación anódica de los perácidos y persales, y es la única que puede aceptarse, mientras no se halle otra razón para explicar la descomposición observada de los oxidantes mencionados. La oxidación del SO_3 mediante el ozono no es absolutamente comparable a la de los otros oxidantes, porque su constitución, según muchos autores, deriva inmediatamente del H_2O_2 por substitución en ésta de dos átomos de hidrógeno por uno de oxígeno.

Color.—Según Spring, la coloración azul del agua oxigenada es una prueba de que la unión entre los átomos de oxígeno es de la misma naturaleza que en el oxígeno molecular, por lo cual este elemento conserva en el H_2O_2 las propiedades que posee su molécula. Sin embargo, en el agua parece imposible un enlace semejante, a pesar de lo cual la coloración azul subsiste; como, además, esta coloración no puede atribuirse a la presencia o acumulación de átomos de oxígeno porque, por ejemplo, la acetona no la posee, y en cambio son azulados muchos cuerpos hidroxilados, como el agua, alcoholes, glicoles, etc., si se quieren salvar las ideas de Spring, hay que formularlas de la siguiente manera: Los cuerpos oxigenados que presentan coloración azul, poseen dos átomos de oxígeno unidos entre sí. Para el agua, la existencia de un enlace entre dos átomos de oxígeno, la hace posible la asociación que presenta en el estado líquido; análogamente están asociados los alcoholes. En cambio, la falta de color en la acetona va acompañada de una asociación muy débil [W. Ramsay y J. Shields, *Z. phys. Ch.*, *12*, 464], lo cual constituye una prueba de que los cuerpos oxigenados azules se asocian a expensas de las valencias suplementarias del oxígeno. Desgraciadamente, los trabajos de Spring sobre la coloración azul de los cuerpos oxigenados son demasiado

incompletos para deducir hasta qué punto es cierta nuestra hipótesis sobre la asociación.

Reacción.—La reacción ácida del agua oxigenada parece demostrada por los trabajos de Hanriot [*Compt. Rend. 100*, 172], Talbot y Moody (*J. of analyt. Chem. 6*, 650], Wolffenstein [*Ber 27*, 3311], Marcuse y Wolffenstein [*Ber 34*, 2430], Gigli [*Chem. Ztg. 17*, 186], Bredig y Calvert [*Z. f. Elektroch*, *7*, 622], H. T. Calvert [*Z. phys. Ch. 38*, 513], etcétera. El H_2O_2 funciona como un ácido dibásico extremadamente débil, hasta el punto de que el alcohol puede arrastrar un átomo de sodio en el peróxido de este metal para formar una sal ácida.

$$NaO_2Na + CH_3CH_2OH = CH_3CH_2ONa + NaO_2H,$$

que a su vez es ya descompuesta por los ácidos muy débiles. Según Bredig, en las disoluciones alcalinas de agua oxigenada existe el ión O_2'', cuyo índice de transporte es 48,5. La acidez es mayor en los derivados del tipo hidroperácido, tales como el ácido diperterftálico de Baeyer, $C_6H_4 \begin{matrix} COO_2H \\ COO_2H \end{matrix}$, de cuya sal bisódica el CO_2 sólo consigue eliminar un átomo de sodio para formar la sal ácida $C_6H_4 \begin{matrix} COO_2Na \\ COO_2H \end{matrix}$. Si comparamos el H_2O_2 con los ácidos oxigenados, que poseen tantos hidroxilos como hidrógeno básico, la acidez de aquélla es difícil de explicar por la fórmula

$$O=O \begin{matrix} H \\ H \end{matrix};$$

sin embargo, este argumento a favor de la fórmula hidroxilada no es muy sólido, porque los hidrácidos, cuyo carácter ácido es innegable, no poseen hidroxilos. Además, la acidez sólo se manifiesta en presencia de un disolvente capaz de unirse con el ácido (Werner).

Constantes ópticas.—Hemos visto cómo Brühl, partiendo de las constantes ópticas del H_2O_2, determinadas por él mismo, llega a la conclusión de que no puede estar constituída por dos hidroxilos. Con los mismos datos, Kauffmann pretende demostrar todo lo contrario. Se basan sus cálculos en el supuesto de que las constantes ópticas de un cuerpo son la suma de las constantes de cada enlace existente en la molécula, lo cual equivale a considerar las propiedades ópticas como exclusivamente constitutivas, siendo así que en general se aceptan como aditi-

vas, si bien asignando a la constitución un papel innegable, pero secundario.

Brühl demuestra precisamente que las constantes ópticas del oxígeno varían gradualmente al pasar del H_2O al H_2O_2 y de ésta al O_2, lo cual indica que los enlaces del oxígeno también se modifican en estos cuerpos de una manera gradual. Interesante nos parece la comparación de tales resultados con las observaciones de Spring sobre el color del H_2O_2, y la idea de que en el H_2O las moléculas están asociadas mediante valencias secundarias del oxígeno.

Fórmula.....	$H_2O : OH_2$	$HO : OH$	$O : O$
Intensidad de la coloración azul.....	1	1,83	50
Constantes ópticas: valor de M_{Na} para 2O....	3,212	3,717	3,964

Absorción eléctrica.—La ausencia de absorción eléctrica parece indicar que el H_2O_2 no posee ningún hidroxilo, y excluye, por lo tanto, la constitución lineal H — O — O — H. Calvert acepta la fórmula de Brüh H — O ≡ O — H, por carecer de hidroxilos; nos parece que por este raciocinio se llega más fácilmente a la constitución asimétrica

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!> O = O,$$

como hizo más tarde J. Meyer.

Calor específico.—A favor de la fórmula asimétrica de Kingzett o de Meyer está la discordancia entre el calor específico del H_2O_2, calculado por la ley de Wœstyn, y el hallado por Spring; pues en ella uno de los átomos funciona sólo como divalente, y, por lo tanto, posee valencias libres.

Constante dieléctrica.—Por la misma razón expuesta en el párrafo anterior, si la existencia de valencias libres va unida a una constante dieléctrica elevada, parece ser mejor la constitución asimétrica.

Calor de formación.—Según Brühl, la formación de H_2O_2, por unión de dos átomos de hidrógeno a una molécula de oxígeno, explica que su formación sea endotérmica por la necesidad de descomponer una molécula de hidrógeno. Este raciocinio podría aplicarse también si el H_2O_2 fuese, por el contrario, el producto de la unión de dos átomos de oxígeno a una molécula de hidrógeno, por lo cual carece de todo valor.

Descomposición.—Lo más lógico es suponer que la inestabilidad del H_2O_2 es el resultado de sus propiedades simultáneamente oxidantes y

reductoras; es decir, compararla a la reacción entre un cuerpo oxidante y otro reductor. Sólo la fórmula

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\rangle O = O,$$

con un átomo de oxígeno singularizado, permite suponer la descomposición mediante las dos reacciones:

I. $H_2O_2 = H_2O + O.$

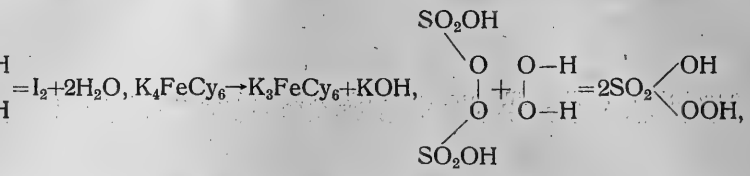
II. $O + O = O_2.$

y como esta última debe ser muy rápida respecto de la primera, cinéticamente debería desarrollarse como una reacción monomolecular. Los únicos datos que sobre esta cuestión hemos hallado fueron publicados por Bredig y Müller von Berneck [*Z. phys. Ch. 31*; 258], quienes demostraron que, en presencia de platino coloidal, la descomposición del H_2O_2 es monomolecular. Desgraciadamente para nuestro objeto, la presencia de un catalizador hace imposible toda deducción, porque la velocidad medida puede atribuirse a la descomposición de un cuerpo intermedio. Más adelante veremos cómo la manera de actuar en calidad de oxidante el H_2O_2 hace inverosímil la reacción I. G. Lemoine [*Compt. rend. 161* 47; *162*, 580, 657, 702, 725] ha estudiado la descomposición del H_2O_2 en medios homogéneos y heterogéneos, demostrando que es catalizada por las moléculas del agua. Los álcalis la aceleran porque se transforman en un peróxido inestable. La descomposición tiene lugar en todos los casos por la intervención de un catalizador.

El agua oxigenada como oxidante.—El H_2O_2 está clasificada de una manera definitiva entre los cuerpos oxidantes; por lo tanto, sólo nos preocuparemos de investigar el proceso en cuya virtud manifiesta su poder. Las oxidaciones producidas por el H_2O_2 aparentemente pueden clasificarse en dos grupos, muy desiguales en cuanto al número de reacciones que cada uno de ellos comprende. En el primero están todas las oxidaciones en que el cuerpo oxidado adquiere algún grupo OH, o que pueden explicarse por la reacción de este grupo originario del H_2O_2 con el reductor. En el segundo, que se concreta a un número limitadísimo de ejemplos, clasificaremos las reacciones en que el cuerpo oxidado adquiere exclusivamente uno o más átomos de oxígeno.

Son ejemplos del primer grupo los siguientes: Oxidación de los metales K, Na, Zn, Al, Fe, que son transformados en sus respectivos hidróxidos; $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2 \rightarrow Co(OH)_3$, $SO_2 \rightarrow H_2SO_4$,

$TeO_2 \rightarrow H_2TeO_4$, etc. Pertenecen al mismo grupo otros ejemplos, fáciles de explicar por una hidroxilación, tales como $Se \rightarrow H_2SeO_4$, $As \rightarrow H_3AsO_4$, $Cu_2O \rightarrow Cu(OH)_2$; hidratos de Ca, Sr y Ba → hidratos del peróxido;



$H + H_2O_2 = 2H_2O$ (reducción catódica), olefinas → glicoles; la oxidación de las sales ferrosas y otros cationes en disolución ácida, que se explica bien por la teoría de los iones: $2H^{\cdot} + 2H_2O_2 + 2Fe^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$, etcétera, etc.

Del segundo grupo podemos citar: la oxidación de los sulfuros de Sb, Pb y Fe hasta los respectivos sulfatos; la oxidación del amoníaco $NH_3 \rightarrow NH_4NO_2$ y la del sulfato de hidroxilamina

$$(NH_2OH)_2H_2SO_4 + 6H_2O_2 = H_2SO_4 + 2HNO_3 + 8H_2O.$$

Son tan raras estas oxidaciones que creemos lógico explicarlas por una hidroxilación previa y transformación posterior del cuerpo hidroxilado, de tal suerte que se puede considerar el H_2O_2 como un cuerpo exclusivamente hidroxilante. Weltzien [*Ann. der Chem. 138*, 129] expuso por primera vez la idea del poder hidroxilante del H_2O_2 como causa de las oxidaciones provocadas por ella, y Traube intentó extenderla a las oxidaciones del segundo grupo, mediante hipótesis complicadas, como la que supone la siguiente ecuación para explicar la oxidación del sulfuro de plomo:

$$4H_2O_2 + PbS = PbS(OH)_8 = PbSO_4 + 4H_2O.$$

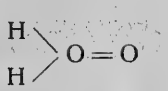
A pesar de ello, continuó explicando este poder oxidante por la condensación del oxígeno, que en el H_2O_2 se halla este elemento en condiciones análogas a las que posee al estado líquido.

La generalidad de las reacciones oxidantes del agua oxigenada, explicables por una hidroxilación primaria, pasó desapercibida para los químicos, y aun en los mejores Tratados antiguos o modernos se considera el H_2O_2 como un cuerpo que posee un átomo lábil de oxígeno. En oposición con esta idea se halla el singular comportamiento del H_2O_2 con el fósforo blanco, cuerpos que no reaccionan a pesar de la facilidad con que el último es oxidado por el oxígeno. Buscando un reductor capaz de reducir los derivados del H_2O_2 en disolución no acuosa y que actuase sin producir agua, hemos ensayado la reacción del fósforo blanco sobre el per-

óxido de benzoílo, en disolución etérea o bencénica, y hemos demostrado que, a temperaturas no superiores al punto de ebullición del disolvente, no se efectúa la reducción del peróxido; a los 100°, después de evaporado el disolvente, la reacción es explosiva. El fósforo rojo y el sulfuro de plomo dieron resultados completamente negativos; pues al cabo de algunas horas de ebullición de la disolución bencénica del peróxido de benzoílo en presencia del reductor, sólo se logró demostrar la formación de los mismos productos que origina la descomposición del peróxido, en análogas condiciones, sin reductor. Llegamos, por lo tanto, a la conclusión de que el poder oxidante del agua oxigenada y de sus derivados sólo se manifiesta cuando el cuerpo reductor es capaz de unirse al grupo OH o a su derivado OR, en el cual R puede ser el radical de un ácido orgánico o inorgánico o de un alcohol. En cambio, los cuerpos que sólo fijan átomos de oxígeno, como tales, no son reductores frente al H_2O_2 o a sus derivados.

Otra prueba contra la idea de que el H_2O_2 actúe como oxidante por su descomposición en H_2O y O, está en los trabajos de Baeyer y Villiger, y de Willstätter y Hauenstein, pues el producto de la reducción del agua oxigenada deberían ser los anhidridos de los cuerpos peroxidados; es decir, el anhidrido benzoico en el caso del peróxido de benzoílo, y el éter en la reducción del peróxido de etilo; los autores mencionados encontraron, por el contrario, que la reacción se realiza cuantitativamente, formándose respectivamente el ácido benzoico y el alcohol etílico. Sin embargo, estos resultados no son absolutamente irrefutables, porque en la reducción mediante el cinc y el ácido acético, o con hidrógeno, debe producirse agua que en estado naciente podría hidrolizar los anhidridos, si se formasen. Por esta razón consideramos útil ensayar las reducciones de que antes hemos hablado, excluyendo el H_2O, no sólo como disolvente, sino también como producto de la reducción. Ya hemos visto cómo los resultados negativos nos condujeron a admitir la imposibilidad de que en el H_2O_2 exista un átomo activo de oxígeno singularizado. La reducción de los derivados inorgánicos nos llevó a resultados análogos, pues hemos comprobado con distintos reductores que los perfosfatos actúan como oxidantes, transformándose en ortofosfatos y no en pirofosfatos.

La constitución asimétrica



explica muy difícilmente el poder hidroxilante del H_2O_2 y exige la existencia de un átomo de oxígeno, activo por sí mismo. La fórmula lineal H — O — O — H explica mejor las propiedades oxidantes del H_2O_2; sin

embargo, la facultad de hidroxilar no exige la preexistencia de hidroxilos en la molécula del oxidante como, por ejemplo, lo prueba la transformación de las olefinas en glicoles provocada por el permanganato potásico. La fórmula propuesta por Brühl, H — O ≡ O — H no puede explicar por qué esta molécula se rompe por el triple enlace de los átomos de oxígeno, precisamente por donde la unión debería ser más fuerte.

El agua oxigenada como reductor.—El agua oxigenada funciona muy a menudo como un reductor enérgico con cuerpos de muy distinta constitución. Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar este carácter del H_2O_2: Reducción de los óxidos PbO_2, $Pt(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, Au_2O_3, Ag_2O, HgO; $O_3 \rightarrow O_2$; I (disolución alcalina) → HI; Il → IlH; Br → BrH; reducciones del cloruro de cal, KIO_4 $KMnO_4$, K_3FeCy_6, K_2FeO_4; reducción de los parácidos derivados del H_2O_2.

El poder reductor del H_2O_2 ha recibido diferentes interpretaciones, y aun modernamente Manchot *(loc. cit.)* ha negado que este cuerpo pueda funcionar como tal reductor. Brodie [*Philos. Trans.*, *1850*, II, 759 *C. B.*, *1863*, 77] expuso por primera vez la idea de que el oxígeno desprendido en las reducciones provocadas por el H_2O_2 provenía por partes iguales de ella y del cuerpo reducido; según esta teoría, el H_2O_2 posee un átomo de oxígeno tan lábil que puede unirse a otro átomo del mismo elemento de cuerpo reducido para formar una molécula completa. Weltzien cree, por el contrario, que el H_2O_2 es un verdadero reductor por sus dos átomos de hidrógeno que cede fácilmente, dejando en libertad el oxígeno bajo la forma molecular. Esta idea fué aceptada por la mayor parte de los químicos que se han preocupado de la constitución del H_2O_2, sobre todo por aquellos que la consideran como el producto de la unión de una molécula de oxígeno con dos átomos de hidrógeno, y no como un derivado del agua por oxidación, pues para ellos sólo el poder reductor tiene una explicación natural y fácil. No obstante, la teoría de Brodie se halla expuesta en todos los Tratados de Química como algo definitivamente consagrado.

Para nosotros es indudable que el H_2O_2 funciona como reductor por sus átomos de hidrógeno, cuya unión con el oxígeno es mucho menos sólida que en los hidroxilos, y los hechos en que apoyamos nuestro convencimiento son los siguientes: 1.° El potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución de H_2O_2 se acerca indefinidamente al del hidrógeno a medida que crece la concentración [Haber, *Z. Elektroch.*, *7*, 442]. 2.° El H_2O es oxidada en el ánodo, exactamente como todos los cuerpos reductores [Tanatar, *Ber*, 36, 199]. 3.° Las reducciones del Cl_2, Br_2 y I_2 son inexplicables por la teoría de Brodie. 4.° El ozono tiene una constitución análoga a la del H_2O_2, y sólo se distingue de ella porque los dos áto-

mos de H están substituídos por uno de O; por la pérdida de estos dos átomos de hidrógeno todo poder reductor desaparece. En el ozono existe evidentemente un átomo de oxígeno muy activo, a pesar de lo cual no presenta ninguna tendencia a formar una molécula de oxígeno con otro átomo de este elemento contenido en un oxidante; es decir, carece de poder reductor, pues la reacción $H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$ no puede considerarse como una reducción del H_2O_2 producida por el ozono, sino como un ejemplo del poder reductor de aquélla. 5.° La reducción del permanganato potásico por el H_2O_2 tiene una explicación más sencilla comparándola a una hidrogenación que con la teoría de Brodie. Admitiéndola como una reacción oxidante del H_2O_2 podría todavía explicarse, suponiendo que en una primera fase se forma un ácido inestable, más oxigenado que el permangánico, que se descompone inmediatamente en oxígeno, y una sal del Mn divalente; esta explicación sería comparable a la que se acepta, con mucha razón, para la descomposición del H_2O_2 que provocan los cromatos en disolución ácida; sin embargo, para el caso del K MnO_4 esta teoría es poco verosímil, porque mientras con el H_2CrO_4 la cantidad de H_2O_2 reducida por un equivalente de cromo varía mucho con las condiciones en que se opera, lo cual es debido a la reacción entre el ácido percrómico y el H_2O_2 que todavía no fué reducida (véase la parte experimental), con el K MnO_4 la reacción

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

se efectúa tan exactamente que la titulación fundada en ella puede considerarse como una de las mejores que posee la Química Analítica; ello parece indicar que no se forma ningún perácido del ácido permangánico, pues, como hemos observado, es muy general la reacción entre los verdaderos perácidos y el H_2O_2.

Si el H_2O_2 no funciona todavía con más frecuencia como reductor, es debido a que, al mismo tiempo, posee propiedades oxidantes bastante enérgicas.

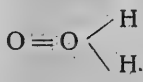
La constitución hidroxilada

$$H - O - O - H$$

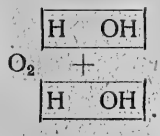
no permite comprender que el H_2O_2 sea un reductor; en efecto, no hay ninguna razón para pensar que al unirse dos hidroxilos pueda quedar el hidrógeno tan débilmente unido al oxígeno como supone el poder reductor que manifiesta en el H_2O_2. Mejor lo explica la fórmula de Brühl:

$$H - O \equiv O - H,$$

porque estando los dos átomos de oxígeno casi tan fuertemente unidos como en la molécula O_2, la unión del hidrógeno ha de ser muy débil. Las mismas ventajas posee la constitución asimétrica



Como ya hemos dicho anteriormente, la descomposición espontánea del H_2O_2 debe ser considerada como el resultado del carácter simultáneamente oxidante y reductor que presenta este cuerpo. Se podría formular de la siguiente manera:

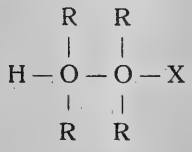


Como ninguna de las constituciones propuestas explica a la vez el doble carácter del H_2O_2, forzosamente ha de quedar sin explicación satisfactoria el hecho de su descomposición; por lo demás, la estabilidad o inestabilidad de una molécula es un misterio que no siempre puede tratar de explicarse por una reacción bimolecular.

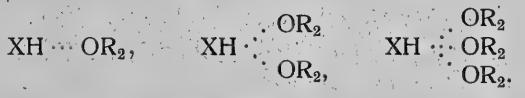
Acción fisiológica.—Según Capranica y Colosanti [*Ber*, *16*, 1105; *J. B. 1883*, 1483], la acción fisiológica del H_2O_2 es análoga a la del oxígeno comprimido. Fácilmente se ven en este trabajo las ideas de Traube publicadas poco tiempo antes, y está de acuerdo con Spring y con Brühl, para quienes el oxígeno presenta en el H_2O_2 propiedades análogas a las que posee en el estado molecular.

Tetravalencia del oxígeno.—Baeyer y Villiger [*Ber*, *34*, 2679, 3615; *35*, 1201] han demostrado experimentalmente que entre la basicidad que el oxígeno presenta en los oxonios y la que posee el nitrógeno en sus derivados pentavalentes existe una gran analogía; otros autores la han demostrado posteriormente en una infinidad de casos, hasta el punto de que la pentavalencia del nitrógeno ya no puede considerarse desligada de la tetravalencia del oxígeno. Sin embargo, la prueba definitiva de la existencia de un átomo pentavalente de nitrógeno, que consistiría en preparar un cuerpo del tipo $N X_5$ con un átomo de nitrógeno unido a cinco radicales monovalentes iguales o, al menos, del mismo carácter electroquímico, ha fracasado hasta ahora, y lo mismo podría decirse para el oxígeno tetravalente. Con un buen número de razones poderosas ha negado Werner la pentavalencia del nitrógeno, y considera que en los compuestos amoniacales este elemento funciona con tres valencias normales y una se-

cundaria que le permite fijar una molécula entera de H_2O, ClH, etc. El mismo autor afirma que la tetravalencia del oxígeno no está mejor demostrada que la pentavalencia del nitrógeno. Si en los oxonios existiese un átomo de oxígeno tetravalente, sería inexplicable la posibilidad de formar los llamados oxonios anormales del tipo Me X + n R_2O, en el cual Me X puede ser un ácido o una sal monovalente, o también una molécula de agua, y R_2O representa un compuesto oxigenado capaz de formar oxonios. En efecto, es absurdo admitir para el cuerpo XH + 2ROR la constitución



que exige la teoría de la tetravalencia del oxígeno. Werner admite también para el oxígeno la existencia de una valencia secundaria y representa los oxonios normales y anormales de la siguiente manera:



Nos parece, por lo tanto, que mientras no se demuestre que el oxígeno puede funcionar como tetravalente en compuestos de naturaleza distinta de los oxonios, cuya constitución es indudablemente análoga a la que poseen los compuestos amoniacales, y que no exigen la tetravalencia del oxígeno, carecerán por completo de fundamento las fórmulas de Kingzett y de Brühl, que fueron propuestas antes de que el tiempo dejase reflexionar serenamente sobre la constitución de los oxonios.

Imposibilidad de formar oxonios con los derivados del agua oxigenada.—Baeyer y Villiger, los campeones de la constitución lineal H — O — O — H, que trataron de rehabilitar, y para los cuales la tetravalencia del oxígeno en los oxonios no es absolutamente necesaria, demostraron en sus trabajos sobre las propiedades básicas del oxígeno que los derivados orgánicos del H_2O_2 no dan oxonios; el carácter básico del oxígeno, que se manifiesta en todos los cuerpos hidroxilados y aun en aquellos que poseen un átomo de oxígeno unido por sus dos valencias al mismo átomo de carbono, desaparece por completo en los derivados del tipo R O_2 R o R O_2 H, donde R representa un radical alquilo o acilo. La constitución lineal preconizada por Baeyer exige, por el contrario, que estas propiedades básicas se manifiesten claramente, tanto más si recorda-

mos que la basicidad del oxígeno aumenta con la tensión que posee en la molécula, y que esta tensión ha de ser muy grande en los derivados del H_2O_2, que se rompen fácilmente por la unión entre los dos átomos de oxígeno. Esta prueba de carácter químico contra la existencia de hidroxilos en el H_2O_2 sirve también para combatir la constitución asimétrica

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O=O,$$

que no explica por qué uno de los dos átomos de oxígeno no manifiesta la misma basicidad que en las cetonas

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=O.$$

* * *

Hasta aquí hemos escrito con la idea de llevar al ánimo del paciente lector la convicción de que ninguna de las constituciones propuestas para el agua oxigenada es capaz de explicar, ni aproximadamente, sus más características propiedades físicas y químicas. Creemos, al mismo tiempo, haberle convencido de la imposibilidad de resolver este problema con el viejo concepto de la valencia, lo cual le hará perdonar fácilmente nuestro intento de añadir una nueva hipótesis a las numerosas que otros, con mayor autoridad, han expuesto acerca de la constitución del H_2O_2. Con la divalencia del oxígeno sólo es posible la fórmula hidroxilada, que es absolutamente inaceptable, tanto por las propiedades físicas como por las propiedades químicas que presenta el H_2O_2, y por otra parte las fórmulas

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O=O \quad \text{y} \quad H-O\equiv O-H,$$

además de partir de la hipótesis del oxígeno tetravalente, que, como acabamos de ver, no está bien fundada, tampoco puede explicar las propiedades químicas más importantes. Cuando intentamos aplicar las ideas modernas sobre las fuerzas que unen los átomos en la molécula, nos encontramos con una serie larguísima de hipótesis a medio desarrollar y, sobre todo, imprecisas. Snponiendo que no fuese prematura una labor crítica sobre conceptos que actualmente están en plena evolución, tenemos que confesar que no estamos suficientemente preparados para intentarla y, por lo

tanto, nos vemos obligados a limitarnos al ensayo de introducir en la constitución del H_2O_2 alguna de las hipótesis que con menor oposición van abriéndose camino en el mundo científico, para ver si es posible explicar satisfactoriamente las principales propiedades de aquel cuerpo.

El viejo concepto de la valencia como una fuerza rígida, dirigida e indivisible, encuentra hoy pocos partidarios. Para Claus (1881), la afinidad del átomo constituye un todo que sólo se divide en partes (valencias) al combinarse con otros átomos, y de tal manera, que cada valencia no corresponde forzosamente a una fracción constante de la afinidad total. La magnitud de cada valencia varía con la naturaleza del átomo a que se une. Thiele, en 1899, para explicar el singular comportamiento de los dobles enlaces, simples y conjugados, en las cadenas formadas por átomos de carbono, expuso la hipótesis de que las cuatro valencias, que se unen para formar un enlace doble, no saturan toda la fuerza de afinidad que les corresponde; por lo cual queda, en cada átomo de carbono, una parte no saturada de afinidad, a la cual llamó valencia parcial.

Con las ideas de Werner sobre la afinidad, se comprende todavía mejor la divisibilidad de la valencia y la causa de que su magnitud pueda variar entre límites muy grandes, aunque no indefinidos. La afinidad es una fuerza atractiva que radia del centro del átomo, uniformemente en todas direcciones. La superficie, supuesta esférica, del átomo, está atravesada por las líneas de fuerza radiantes, y los átomos, al unirse, tienden a cambiar entre sí el mayor número posible de estas líneas compatible con su posición y volumen en el espacio. Fácilmente puede deducirse de esta teoría que los átomos monovalentes no han de ser forzosamente extremos de la cadena de que forman parte, sino que, mediante la divisibilidad de la valencia, pueden estar simultáneamente unidos a dos o más átomos distintos. Esta posibilidad la acepta y explica perfectamente J. Stark en su teoría sobre la constitución electrónica de la materia [*Die Prinzipen der Atomdynamik-Elektrizität im chemischen Atom.* Leipzig, 1915], según la cual el átomo está constituído por un núcleo eléctricamente positivo y uno o varios electrones, que él llama electrones de valencia, cuyo número es igual al de valencias del átomo, y cuya carga neutraliza exactamente la positiva del núcleo central. Cada electrón ocupa, respecto de la superficie positiva, un lugar determinado, del cual sólo puede apartarse entre límites estrechos, y emite líneas de fuerza que tienen sus extremos en la superficie positiva de su átomo y en la del átomo o átomos a que está unido por la afinidad. Los electrones, además de cambiar líneas de fuerza con la superficie positiva del átomo a que pertenecen, pueden estar unidos, por estas líneas de fuerza, a la superficie de varios átomos. Por lo

tanto, en una molécula todos los átomos están unidos, más o menos enérgicamente, entre sí.

Admitida la divisibilidad de la valencia, vamos a pretender explicar la formación del H_2O_2 a expensas de sus elementos, en el caso más típico de la unión del exígeno molecular con el hidrógeno atómico o naciente. En la unión de dos átomos de oxígeno por una doble valencia, para formar la molécula de este elemento, como en los dobles enlaces del carbono, no queda saturada toda la afinidad, y, por lo tanto, en la molécula O_2 cada átomo de exígeno posee una valencia parcial, que es la causa de las autoxidaciones y de la formación de molóxidos. Observemos cómo esta explicación de la facultad del oxígeno, de combinarse como molécula entera, no exige su trivalencia, como Traube aceptó con tan poca fortuna; ni tampoco la tetravalencia, que, como hemos visto, no está mejor fundada. Supongamos que en la proximidad de una molécula de oxígeno, que, adoptando la representación de Thiele, formularemos de la siguiente manera:

$$\cdots OO \cdots$$

para indicar la existencia de valencias parciales, aparecen dos átomos de hidrógeno, con toda su afinidad sin saturar; el cuerpo que se forme puede presentar una de las dos constituciones siguientes:

$$H \cdots OO \cdots H, \qquad \begin{array}{c} \text{II} \\ H \\ \cdot\cdot\cdot \\ O \quad O \\ \cdot\cdot\cdot \\ H \end{array} .$$

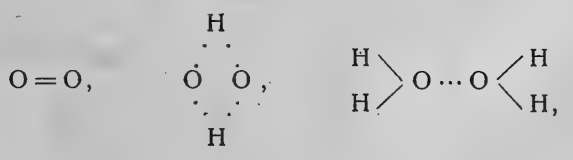
La fórmula I corresponde a una constitución hidroxilada que, como hemos probado antes, no responde a la realidad; además, cada átomo de H poseería una fracción muy grande de su afinidad sin saturar, y, por lo tanto, debería presentar una gran tendencia a transformarse en la forma hidroxilada H—O—O—H. En la fórmula II, la valencia del hidrógeno está dividida entre los dos átomos de oxígeno, lo cual presenta muchas ventajas para explicar las propiedades del H_2O_2.

En efecto: el hidrógeno es uno de los cuerpos que presentan una valencia más constante, y seguramente menos divisible, si se tiene en cuenta la posibilidad de explicar la constitución de casi todas las moléculas de que forma parte sin necesidad de recurrir a la hipótesis de que esté unido simultáneamente a otros dos átomos. De aquí que para dividir su valen-

cia, que quizás está dirigida, se necesite una cierta energía que se traduce por una debilitación de su afinidad total; se podría afirmar que la afinidad de la suma de las medias valencias del hidrógeno es inferior a la de la valencia entera, cuando funciona como tal. Dediquemos por un momento nuestra atención al enlace entre los dos átomos de oxígeno después que se unieron al hidrógeno. Las valencias parciales de la molécula O_2, como las valencias parciales del doble enlace entre átomos de carbono, representan una pequeña fracción de la afinidad total, y en tal concepto han de ser incapaces para saturar toda la afinidad de los dos átomos de hidrógeno, aun en el supuesto de que en éstos haya disminuído mucho, por el hecho de haber fraccionado su valencia. Para que la unión sea estable, es preciso, pues, que la valencia parcial adquiera una intensidad mayor, lo cual se traduce por un relajamiento de la unión entre los átomos de oxígeno; puesto que la valencia, o el número de líneas de fuerza de cada átomo, la suponemos constante, y sólo puede crecer la intensidad de una valencia disminuyendo al mismo tiempo la de las otras. Llegamos así a la conclusión de que en el agua oxigenada la unión entre los átomos de oxígeno es menos fuerte, pero conserva la misma naturaleza que en la molécula de este elemento. Esto explica, en primer lugar, el mayor poder oxidante del H_2O_2 frente al que posee el oxígeno molecular, y además hace comprender fácilmente por qué muchas propiedades físicas de ambos cuerpos poseen marcada analogía. Químicamente, el H_2O_2 ha de presentar las reacciones que derivan del relajamiento del enlace O—O, y que, como creemos haber probado anteriormente, son la causa de su poder oxidante.

Por otra parte, la naturaleza de la unión del H con el O, a expensas de una valencia dividida del primero con una valencia parcial del segundo, exige que el átomo de hidrógeno sea lábil, y por ello que comunique al H_2O_2 las propiedades reductoras que evidentemente posee.

La semejanza del enlace entre los átomos de oxígeno en la molécula de este elemento y en el H_2O_2, explica el que las propiedades físicas de aquel elemento se conserven en el H_2O_2. Si consideramos el agua líquida formada por moléculas dobles unidas por los átomos de oxígeno, y pensamos que esta unión ha de ser más débil que en el H_2O_2, comprenderemos sin esfuerzo por qué en la serie



las propiedades físicas que dependen del oxígeno varían gradualmente al pasar del uno al otro término.

Las propiedades oxidantes del H_2O_2 quedaron explicadas por el relajamiento de la unión entre los dos átomos de oxígeno, y el poder reductor por la debilidad del enlace del hidrógeno. Veamos ahora si podemos explicar la variación de estas propiedades químicas al substituir el hidrógeno por otros radicales; es decir, en los derivados del H_2O_2.

El poder reductor sólo lo presenta el H_2O_2 y alguno de sus derivados del tipo RO_2H, en los cuales, además, no es muy seguro, porque puede ser debido al H_2O_2 formada por hidrólisis. Atribuído el poder reductor al hidrógeno, no puede extrañarnos que no lo presenten los anhidroperderivados; en todo caso, no ofrece interés para nuestro objeto.

El poder oxidante de los cuerpos que poseen un doble enlace entre dos átomos de oxígeno, crece de izquierda a derecha en la serie

$$O_2, \qquad RO_2R, \qquad HO_2H, \qquad HO_2R.$$

Para comprender el aparente desorden de esta serie, hay que observar que un radical R, de volumen y peso molecular considerable, al unirse al grupo O_2, ha de producir un relajamiento del doble enlace de este grupo, mucho más considerable que el hidrógeno. En efecto: la unión entre los dos átomos de oxígeno hemos visto que debe ser tanto más débil cuanto más enérgica sea su unión con los demás átomos; y, por otra parte, la unión del radical con el oxígeno está favorecida por su mayor volumen, que le permite cambiar mayor número de líneas de fuerza con aquel elemento, sin necesidad de desviarlas. Así se comprende el mayor poder oxidante de los derivados del tipo RO_2H frente al HO_2H. Se podría objetar que, por la misma razón, los anhidroperderivados RO_2R deberían poseer el poder oxidante máximo; mientras que, en realidad, se conducen como cuerpos casi indiferentes. La razón que explica esta discrepancia aparente está en el hecho de que, en los derivados del H_2O_2, ni los átomos de hidrógeno ni los radicales que los substituyen tienen su afinidad perfectamente saturada; de aquí que, en el tipo RO_2R, los radicales que ocupan un gran volumen en el espacio saturen entre sí sus valencias residuales y aun lleguen a debilitar su enlace con el grupo O_2; lo que, naturalmente, se traduce por una mayor energía en la unión de los dos átomos que forman este grupo, y, por lo tanto, en la desaparición de una parte considerable de su poder oxidante. En el oxígeno molecular, la energía de la unión O=O no está debilitada por la presencia de otros átomos, y, por lo

mismo, su poder oxidante, a la temperatura ordinaria, casi sólo se manifiesta en las autoxidaciones; es decir, en las reacciones que se efectúan mediante las valencias parciales que posee su molécula.

La constitución que proponemos tiene fácil representación conforme a la teoría de Starck. En efecto: basta suponer que cada electrón de valencia de cada átomo cambia líneas de fuerza simultáneamente con la superficie positiva de todos los átomos existentes en la molécula.

(Concluirá.)

Velocidad de los iones gaseosos

por

Juan Cabrera Felipe

INTRODUCCIÓN

Si se trata de medir la resistencia que presenta una cantidad determida de un gas al paso de la corriente eléctrica, se encuentra que en general tiene un valor prácticamente infinito; es decir, que los gases en las condiciones ordinarias son buenos aisladores. Pero si en vez de medir su resistencia tal como existe en estado natural, se le somete a la acción de un haz de rayos X, rayos Becquerel, etc., la conductividad tiene un valor apreciable.

El estudio de las propiedades del gas en estas condiciones puede hacerse utilizando un condensador plano, entre cuyas armaduras se establece una diferencia de potencial, ligando una de ellas directamente a un polo de una batería de acumuladores, cuyo otro polo se une a tierra. La otra armadura se puede unir, a voluntad del experimentador, bien directamente a tierra, bien a un aparato que mida la cantidad de electricidad que eventualmente reciba. Para concretar supondremos que en el hilo de conexión de la armadura con tierra se intercala un galvanómetro de sensibilidad suficiente.

El galvanómetro no indica paso de corriente si no se somete al gas a una de las radiaciones anteriormente citadas, y entonces el ángulo que se desvía permanece constante mientras esté actuando la radiación, indicando la existencia de una corriente eléctrica invariable. En cuanto ésta se suprime, el galvanómetro vuelve al cero en un tiempo relativamente corto, pero finito. Según esto, la conductividad que comunica a la masa gaseosa la radiación desaparece tiempo después de cesar su acción.

Que la persistencia de la conductividad, una vez suprimido el agente

productor, es un fenómeno real y no el resultado aparente de una inercia especial de los aparatos de medida, puede probarse operando en la siguiente forma: se hace actuar la radiación cuando la segunda armadura está ligada directamente a tierra; en un momento dado se suspende la acción de estos rayos, y después de un corto intervalo se introduce el galvanómetro. Si este intervalo es suficientemente pequeño el galvanómetro se desvía, para tender luego a cero según la misma ley que antes, de modo que la desviación máxima del galvanómetro será tanto menor cuanto más largo el intervalo en cuestión.

Todavía hay más: es sabido que en los conductores eléctricos ordinarios, al aumentar la diferencia de potencial entre dos de sus puntos, aumenta proporcionalmente la intensidad de la corriente que por ellos circula. ¿Ocurre lo mismo en los gases? No. Para comprobarlo, en vez de conservar constante la batería que sirve para establecer la diferencia de potencia entre los electrodos, se le hace variar, y para los diferentes valores se determina la intensidad que mide el galvanómetro al estar actuando los rayos; entonces se observa que para valores bajos del potencial se cumple la ley de proporcionalidad; pero después, a medida que va aumentando el campo, el incremento correlativo de la intensidad va siendo cada vez menor, hasta llegar a un valor constante que recibe el nombre de «corriente de saturación».

J. J. Thomson y E. Rutherford (1) supusieron, para explicar todos estos fenómenos, que la radiación crea en la masa gaseosa un número limitado de partículas cargadas negativa y positivamente; estas partículas, que, como en los electrolitos, reciben el nombre de *iones,* se mueven bajo la acción del campo eléctrico con una cierta velocidad, constituyendo la corriente eléctrica medida por el galvanómetro.

Puesto que, según lo anterior, los iones son partículas en suspensión en la masa gaseosa con cargas eléctricas de ambos signos, cuando se aproximan dos de signos contrarios se atraen hasta llegar al contacto, y entonces las cargas se neutralizan, desapareciendo el estado eléctrico de las partículas, fenómeno que se llama «recombinación», y que destruye la *ionización* del gas independientemente de la existencia de un campo eléctrico. Así se explica la desaparición de la conductividad del gas después que ha cesado la acción de los rayos en ausencia de todo campo.

La variación de la corriente con el campo y la «corriente de saturación» se explican del modo siguiente: el haz ionizante produce por segundo de tiempo un número limitado de iones. Cuando el campo eléctrico es pequeño, parte de estos iones desaparecen por recombinación, y otra parte son arrastrados por aquél hasta las armaduras, engendrando la corrien-

te que mide el galvanómetro. Esta última va aumentando al crecer el campo, y cuando éste llega a un valor tal que las armaduras recogen por segundo todos los iones que se han producido, la corriente toma un valor del cual no puede pasar, que corresponde a la «corriente de saturación».

Basta este recuerdo de las propiedades más elementales de los gases hechos conductores por la acción de los rayos X, etc., para comprender que la existencia de los iones es innegable y explica perfectamente los hechos fundamentales. La dificultad aparece cuando se desciende a los detalles y se quiere precisar la naturaleza de estos iones; mientras unos consideran que están formados por un grupo de moléculas rodeando a un centro electrizado, otros los suponen constituídos por una sola molécula electrizada; hipótesis que podemos llamar del «ión polimolecular» y del «ión monomolecular».

Para escoger entre ellas, el mejor método consiste en el estudio del movimiento de los iones gaseosos en un campo eléctrico.

Los resultados experimentales no permiten aún elegir, y se requieren, no obstante el gran número de memorias ya publicadas, nuevas investigaciones sobre esta cuestión. Esto explica el que hayamos emprendido este trabajo, cuyos resultados consignamos a continuación.

Para apreciar claramente los motivos que nos han dirigido en la elección del método y el estado actual del problema que nos preocupa, consideramos conveniente comenzar haciendo una exposición somera de todos los procedimientos que se han utilizado para la medida de la velocidad de los iones gaseosos y de los resultados obtenidos, interpretados desde el punto de vista de las dos hipótesis recordadas.

MÉTODOS DE MEDIDA

Para la exposición de los diferentes métodos de medida de la movilidad de los iones gaseosos, conviene clasificarlos en dos grandes grupos: métodos «indirectos» y métodos «directos», comprendiendo en el último aquellos en los cuales se mide el tiempo invertido por los iones en recorrer un espacio conocido, e incluyendo en el primero todos aquellos en los que, o se determina la velocidad por comparación con otra, conocida mediante un artificio, o se deduce su valor de ciertas magnitudes en las cuales influye la velocidad de los iones. Se entiende por movilidad, la velocidad en un campo de 1 volt.-cm.

Metodos indirectos

I. *Medida de corrientes de ionización.*—1. El primer método de medida de la movilidad de los iones gaseosos fué el empleado por Rutherford (2) para obtener el valor $U_+ + U_-$ de la suma de las movilidades correspondientes a ambas clases de iones. Si en un condensador plano, cuyas armaduras se encuentran a la distancia l, se establece una diferencia de potencial de E voltios, se deduce fácilmente que la densidad de la corriente viene dada por

$$i = \frac{n_0 e(U_+ + U_-)E}{l},$$

siendo n_0 el número de iones de cada signo existentes por unidad de volumen, y e la carga de cada uno; de ella se deduce un medio sencillo para tener $U_+ + U_-$ siempre que conozcamos n_0.

Si el haz ionizante que llega al condensador crea en él, por segundo y centímetro cúbico, un número q de iones de cada signo, en virtud de la recombinación se establecerá un estado de equilibrio en que el número de iones de cada signo n_0, satisface a la ecuación

$$q = n_0^2 \alpha,$$

donde α es el coeficiente de recombinación. Si en un momento dado se suprime la radiación, como la recombinación continúa, irá disminuyendo el valor de n_0, y se encuentra fácilmente que el tiempo necesario para reducirse a la mitad viene dado por

$$T = \frac{1}{n_0 \alpha}.$$

Por otra parte la densidad de la corriente de saturación es

$$I = qel,$$

y las tres últimas ecuaciones permiten eliminar q y α dando n_0, en función de cantidades fácilmente medibles, por la fórmula

$$n_0 = \frac{IT}{el}.$$

Este valor de n_0, sustituído en la ecuación que define i, conduce a

$$U_+ + U_- = \frac{i}{I} \frac{l^2}{ET}.$$

Para medir T, Rutherford siguió dos caminos distintos, descritos en el trabajo ya citado: o hacer circular el gas a lo largo de un tubo, determinando la conductividad a diferentes distancias del punto donde se produce la ionización, o someterlo a un campo eléctrico a intervalos de tiempo determinados, después de la extinción de los rayos, midiendo la cantidad de electricidad que atraviesa el gas.

2. Child (3) y Rutherford (4) aplicaron la medida de la corriente que atraviesa un gas para determinar la movilidad de los iones de un modo muy diferente del anterior.

Consideremos el condensador de nuestro primer experimento. En él se produce una ionización intensa en las proximidades de una de las armaduras, y se mide la intensidad de la corriente. Tratemos de buscar una relación que ligue la intensidad de corriente con la diferencia de potenciales E de las armaduras. Como la ionización se produce en las proximidades de una armadura, por ejemplo la de potencial positivo, sólo habrá en el gas iones de un signo (los positivos), pues los otros son recogidos inmediatamente, y la corriente en un punto de densidad de carga ρ y campo X será

$$i = \rho U_+ X = -\rho U_+ \frac{\partial V}{\partial x}.$$

siendo x la dirección normal a las armaduras. Teniendo en cuenta la ecuación de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\rho$$

y que la ionización se ha supuesto ser intensa, resulta

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \sqrt{\frac{8\pi i}{U_+}}\, x,$$

y por integración

$$E = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{8\pi i}{U_+}}\, l^{\frac{3}{2}};$$

de donde

$$i = \frac{9E^2}{32\pi l^3} U_+.$$

De esta fórmula se deduce que determinando i se tiene un método para obtener U_+. Evidentemente, para medir U_-, bastará cambiar el signo de E.

Este método fué empleado por los autores para medir la relación de las movilidades, pues conservando E constante

$$\frac{U_+}{U_-} = \frac{i_+}{i_-}.$$

Child lo aplicó al estudio de los iones de las llamas y el arco, y Rutherford a los producidos por una substancia radiactiva extendida en una de las armaduras, y posteriormente a la ionización producida por rayos X limitados con pantallas de plomo.

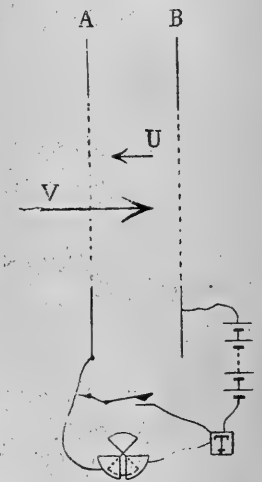


FIG. 1.ª

II. *Método de las corrientes gaseosas.*— 1. La diferencia entre las movilidades de los iones positivos y negativos fué observada primeramente por Zeleny (5) comparando la velocidad de los iones con la de una corriente gaseosa paralela al campo eléctrico. Para ello se valía de un condensador plano, cuyas armaduras A y B (figura 1.ª) eran telas metálicas, entre las cuales se podía establecer una diferencia de potencial por medio de una batería. Una de las armaduras, por ejemplo la negativa A, está unida a un electrómetro. Cuando simultáneamente con la acción del campo eléctrico se provoca una corriente gaseosa paralela al campo y en sentido opuesto al movimiento de los iones positivos, la velocidad resultante de éstos será

$$U_+X - V.$$

Si X es grande, algunos iones logran alcanzar la armadura y el electrómetro acusa una carga; pero si vamos disminuyendo la intensidad del campo se llega a un valor

$$X_+ = \frac{V}{U_+},$$

para el cual ya no llegan iones a la armadura. Como se tiene el valor de V se puede determinar U_+. Si conservando la corriente gaseosa se cambia el signo del campo se tendrá

$$X_- = \frac{V}{U_-};$$

y de ellas

$$\frac{U_-}{U_+} = \frac{X_+}{X_-}.$$

2. El método anterior no permite determinar las movilidades en valor absoluto, por el error debido a los remolinos que se forman al pasar la corriente gaseosa por las telas metálicas; por ello el mismo Zeleny (6) lo modificó, utilizando una corriente gaseosa perpendicular al campo de un condensador cilíndrico. Las armaduras AA′ y BB′ (fig. 2.ª) son de aluminio para poder ionizar el gas situado entre ellas con un haz de rayos X limitado al espacio *mnpq* por pantallas de plomo. Si se establece una diferencia de potencial E entre las armaduras, los iones creados adquieren un movimiento radial que se compone con el de arrastre, engendrado por una corriente de gas que se provoca en el sentido del eje de los cilindros. Así los iones producidos en la proximidad del electrodo exterior — que son los que más avanzan — alcanzarán al interior a una distancia l, contada a lo largo del eje, dada por la fórmula

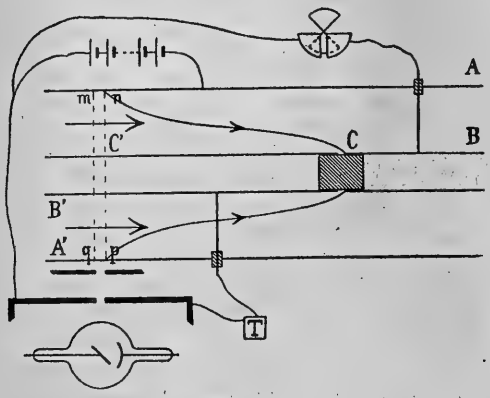


FIG. 2.ª

$$l = \frac{Q \lg \frac{r_1}{r_2}}{2\pi UE},$$

donde Q es el volumen de gas que atraviesa por segundo el condensador, y r_1 y r_2 los radios de los cilindros. Para obtener l, Zeleny divide el electrodo interior en dos partes, BC y B′C, aisladas, y dando un valor fijo a Q hace crecer E hasta el momento en que deja de recibir cargas eléctricas el electrodo BC, que está unido a un electrómetro. Entonces l será igual a CC′, y se puede calcular mediante la fórmula anterior el valor de la movilidad, U, de los iones positivos o negativos según el signo de E.

III. *Estudio del campo en un condensador ionizado.* — Cuando un condensador plano está cargado, el campo eléctrico entre las armaduras es uniforme, y el potencial varía linealmente; pero si se produce una ionización en un lugar determinado; por ejemplo, en la proximidad de una de las armaduras, la distribución anterior se altera. J. J. Thomson. (7), en su memoria sobre la teoría de la conductividad producida por los iones gaseosos, estudia esta nueva distribución e indica la posibilidad de utilizar las fórmulas para determinar las movilidades.

Si n es el número de iones que existen por unidad de volumen (todos

serán de un mismo signo, pues la armadura donde se producen recoge inmediatamente a los de signo contrario) y e la carga de cada uno, según la ecuación de Poisson

$$\frac{dX}{dx} = 4\pi ne,$$

y si i es la densidad de corriente

$$UnXe = i:$$

de donde

$$X\frac{dX}{dx} = \frac{4\pi i}{U},$$

integrando

$$X^2 = \frac{8\pi i}{U}x + C.$$

Zeleny (8) y Child (9) han demostrado la posibilidad de determinar la distribución del potencial y deducir el valor del campo en dos puntos. Entonces

$$U = \frac{8\pi i(x - x')}{X^2 - X'^2},$$

y, por tanto, midiendo i se tiene la movilidad U de los iones positivos o negativos, según el signo del campo.

Con anterioridad a la publicación de la citada memoria de Thomson, Buisson (10) aplicó este método, aunque algo modificado, a la determinación de la movilidad de los iones del fenómeno de Hertz, pero no obtuvo resultados satisfactorios.

V. *Diferencias de presión producidas en un gas por el movimiento de los iones.*—Cuando bajo la acción de un campo eléctrico se ponen en movimiento los iones gaseosos, en virtud del rozamiento con las moléculas del gas, les comunican parte de su energía cinética. Si la onización produce en el gas ambas clases de iones en toda la masa, las caintidades de movimiento comunicadas por ellos son opuestas y se anulan sus efectos; pero en el caso de existir una sola clase de iones provocarán una corriente gaseosa, y como consecuencia, diferencias de presión que se pueden medir.

Chattock (11) fué el primero que empleó este método para deducir la velocidad de los iones producidos en la descarga por puntas, pues los ones de signo contrario al potencial de la punta son recogidos inmediata-

mente por ella, y sólo quedan los del mismo signo. El autor, por un razonamiento sencillo, llega a la relación

$$P = \frac{id}{U},$$

donde P es la presión sobre un plano situado enfrente de la punta, *d* la distancia de la punta al plano, e *i* la corriente que pasa a través del gas, medida con un galvanómetro. De esta relación se deduce fácilmente el valor de la movilidad U, conociendo P, para lo cual el autor emplea un manómetro muy sensible que le permite determinar la presión en diferentes puntos del plano.

V. *Efecto del campo magnético sobre una corriente de iones en un gas.*—Es sabido que cuando una carga *e* se mueve en un campo magnético H, actúa sobre ella una fuerza HU*e* normal al campo y a la dirección de la velocidad U. Si esta velocidad es debida a la fuerza eléctrica X*e*, el ión, en vez de seguir la dirección de X, se desviará un ángulo θ dado por la relación

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{HU}{X},$$

fórmula que nos permite obtener U midiendo el ángulo θ.

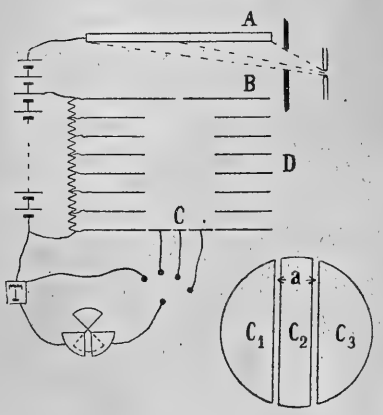


FIG. 3.ª

Townsend y Tizard (12) aplicaron este principio para medir la velocidad de los iones gaseosos a bajas presiones y altos campos. Por la acción de la luz ultravioleta sobre el platillo A (fig. 3.ª), ionizan el gas contenido entre este platillo y el B, que presenta una abertura rectangular alargada. Por medio de un campo eléctrico los iones se dirigen a B, y algunos pasan a través de la mencionada abertura, encontrándose en un campo, del mismo sentido que el anterior, establecido entre B y el platillo C, llegando al contacto del último que va unido a un electrómetro; el platillo C es circular con un anillo de guarda, pero se encuentra formado por tres partes aisladas: una franja central C_2, paralela a la abertura de B, y los dos sectores laterales C_1 y C_3, cada uno de los cuales se puede poner independientemente en comunicación con el electrómetro.

Si no actúa ningún campo magnético, la mayor parte de la carga es

recibida por C_2, y a causa de la difusión lateral C_1 y C_3 reciben cargas iguales, estando, por tanto, el centro de la corriente de iones en el centro de C_2; pero si actúa un campo magnético paralelo a C_2, la corriente de iones es desviada, y su centro se desplaza. Para un cierto valor del campo coincidirá con la rendija existente entre C_1 y C_2, y entonces la carga q_1 de C_1 es igual a la suma $q_2 + q_3$ de las otras dos cargas: este valor H_1 del campo se determina gráficamente construyendo la curva que da la razón $\frac{q_2 + q_3}{q_1}$ para diferentes valores del campo magnético. Para este valor del campo magnético se tiene, según la anterior fórmula general, la relación

$$\frac{H_1 U}{X} = \frac{a}{2l},$$

siendo a la anchura de C_2, y l la distancia de B a C. De aquí se deduce la movilidad U.

Entre B y C existe una serie de platillos, D, en forma de corona circular, unidos entre sí por resistencias iguales, que están destinados a uniformar el campo eléctrico.

Métodos directos

VI. *Primer método de Rutherford.*—El primer intento de medida del tiempo que tardan los iones en recorrer una distancia d bajo la acción de un campo X, fué hecho por Rutherford (2) en sus primeras investigaciones.

Para ello el gas situado entre dos armaduras, A y B (fig. 4.ª), era ionizado por un haz de rayos X sólo en la mitad BC del volumen; de modo que, si no actúa el campo, el gas contenido entre B y C está ionizado, y, en cambio, el situado entre A y C en estado normal.

Cuando se establece en el condensador un campo de X volt.-cm., los iones de un cierto signo se dirigen hacia A. Si transcurrido un tiempo, t, después de haber establecido el campo X, se corta la comunicación de A con el electrómetro, puede ocurrir, o que t sea menor que el tiempo invertido por los iones en recorrer el espacio CA, o superior a dicho límite. En el primer caso el electrómetro permanecerá en el cero, mientras en el segundo se desviará. El valor menor de t, para el cual se

produce una desviación, mide, por consiguiente, el tiempo invertido en el recorrido en cuestión, y llamando d la distancia CA,

$$U = \frac{d}{tX}.$$

Rutherford empleaba para medir t un péndulo que establecía el campo, y cortaba la comunicación del electrómetro.

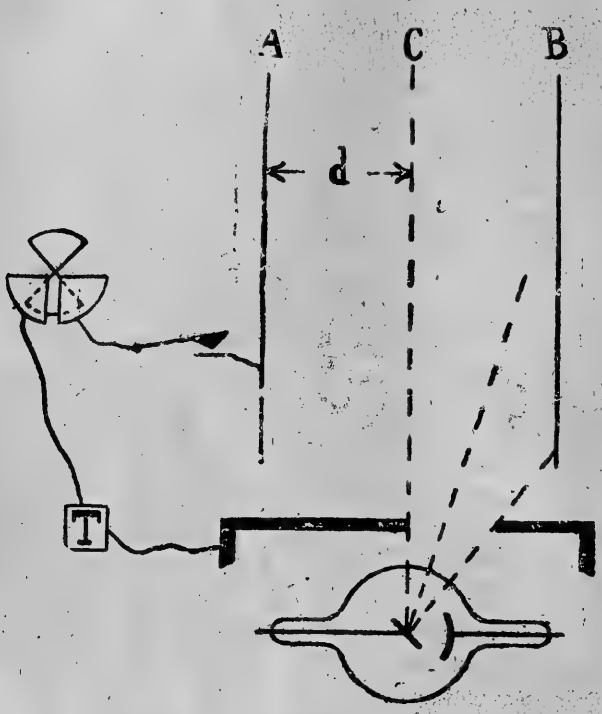


FIG. 4.ª

VII.—*Método del campo alterno.*—1. Rutherford (13), continuando sus investigaciones, dió otro método más preciso, aplicado para obtener la movilidad de los iones negativos producidos por acción fotoeléctrica sobre un platillo. Una de las armaduras del condensador está formada por dicho platillo, que recibe el haz ionizante a través de un enrejado que constituye la otra armadura, la cual va además unida a un par de cuadrantes de un electrómetro, cuyo otro par está ligado a tierra. El campo del condensador es debido a una fuerza electromotriz alternativa

$$V = V_0 \operatorname{sen} \frac{2\pi}{T} t;$$

durante el semiperíodo, en el cual el platillo metálico está cargado negativamente, los iones negativos emitidos recorren la distancia

$$\frac{TU - V_0}{\pi d}$$

y retroceden hasta el punto de partida cuando se invierte el campo en el siguiente semiperíodo. El método consiste en buscar cuándo se verifica que el anterior espacio recorrido por los iones es precisamente la distancia d de las armaduras, pues entonces

$$U = \frac{\pi d^2}{TV_0}.$$

En esta fórmula T y V_0 son constantes del transformador, y, por tanto, lo que se hace es variar la distancia d hasta que el electrómetro comienza a no recibir cargas.

En vez de emplear una fuerza electromotriz sinusoidal, se puede también invertir el campo con un conmutador rotatorio que produce la inversión a intervalos T conocidos; entonces la fórmula que da la movilidad es

$$U = \frac{d^2}{VT}.$$

2. Este método fué modificado por Franck (14) para aplicarlo a cualquier clase de ionizador y a los iones de ambos signos. En un condensador AB, la armadura B va unida a un electrómetro y la A está formada en la parte central por un enrejado metálico. Enfrente de ésta y por el lado opuesto a la B existe otro platillo metálico C, formando con el A un condensador. Precisamente en este condensador, que podemos llamar secundario, es donde se produce la ionización, bien por rayos X o por otra radiación cualquiera.

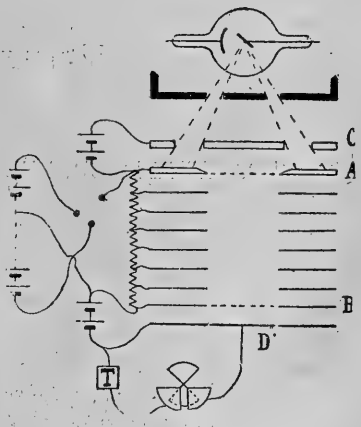


FIG. 5.ª

Si establecemos en él un campo, los iones de un cierto signo se dirigen a A y atraviesan el enrejado, entrando en el condensador de medida AB, en el cual se encuentran ya sometidos al campo alterno. Es evidente que se puede operar con iones de uno u otro signo sin más que elegir convenientemente la dirección del campo en el condensador AC.

3. Por último, este método ha sufrido otra modificación hecha por Lattey (15) (fig. 5.ª). Para estar convencidos de que al invertir el campo

del condensador de medida todos los iones retroceden y llegan al platillo A, este segundo campo debe ser más intenso que el directo, con lo cual las cargas inducidas en B son distintas y aparece un error en las desviaciones del electrómetro. Precisamente la modificación tiende a evitar esto. Para ello el platillo B también contiene un enrejado, y por el lado opuesto a A existe otro platillo D, que es el que va unido al electrómetro. En este condensador BD existe un campo del mismo signo que el de CA, para que los iones que atraviesan el enrejado sean recogidos por D. Además, entre A y B existe una serie de platillos equidistantes y unidos por resistencias iguales que sirven para uniformar el campo.

VIII. *Ionización uniforme de corta duración.*—Un método completamente distinto de los anteriores fué empleado por Langevin (16) para determinar directamente el tiempo empleado por los iones en recorrer un cierto camino. En un condensador AB (fig. 6.ª) se establece un campo de X volt.-cm., y se ioniza uniformemente el gas entre sus armaduras por medio de una descarga única de un tubo de rayos Röntgen (duración 10^{-4} segundos aproximadamente). Entonces los iones positivos se mueven, por ejemplo, hacia A, con una velocidad U_+X, y los negativos hacia B con la velocidad U_-X; si un tiempo t después de la descarga del tubo invertimos el campo del condensador, la carga recogida por A se compone de los iones positivos existentes, antes de la inversión, en una capa de espesor U_+Xt en la proximidad de A, y de los iones negativos que quedan entre A' y B, que retroceden. Esta cantidad varía al variar t: para valores del tiempo relativamente pequeños, la carga recibida por A es proporcional a $-d + (U_- + U_+)Xt$; es decir, que aumenta según el factor

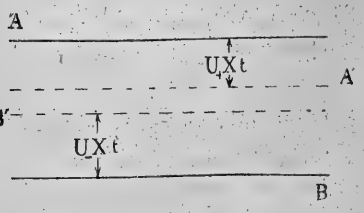


Fig. 6.ª

$$(U_- + U_+)X.$$

Si

$$t = t_1 = \frac{d}{U_-X},$$

todos los iones negativos son recogidos por B, y la carga anterior es proporcional a U_+Xt, siendo, por tanto, U_+X el factor de variación; es decir, que para t_1 existe un punto anguloso, según indica la figura 7.ª

Si el tiempo sigue aumentando, al verificarse

$$t_1 = t_2 = \frac{d}{U_+ X},$$

todos los iones positivos existentes son recogidos por A, y desde entonces permanece constante la carga que recibe.

Para obtener las movilidades basta determinar las posiciones de los puntos angulosos N y P; Langevin, en vez de operar sólo con el condensador AB, emplea un método de cero, que consiste en tener otro condensador A_1B_1 exactamente igual, cuya armadura A_1 va en comunicación con la A.

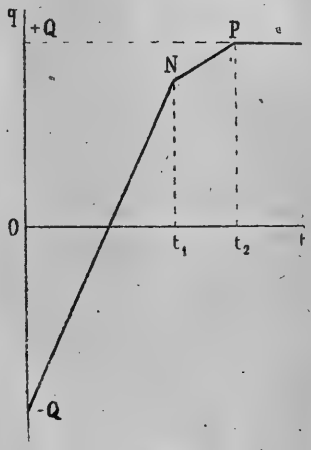


FIG. 7.ª

Si se trata de obtener el momento inicial (paso de la radiación) se pone el condensador A_1B_1 de modo que A_1 reciba una carga + Q, y para determinar t_1 y t_2, — Q; el momento en que el electrómetro unido a A y A_1 se comienza a desviar da los puntos buscados.

RESULTADOS Y TEORÍAS

Expuestos los diferentes métodos que se han empleado para la medida de la movilidad de los iones gaseosos, vamos a dar a conocer los resultados hasta hoy obtenidos y las teorías dadas para explicarlos.

La mayor parte de los experimentadores han hecho sus medidas en el aire, pues si bien presenta el inconveniente de no poderse comparar sus resultados con los de los demás gases—por tratarse de una mezcla—, tiene la ventaja de obtenerse con facilidad en buenas condiciones para el estudio.

No se han limitado a medir sólo la movilidad, sino que también han estudiado la influencia sobre ella de la presión, la temperatura, etc. Como resultado de todas las determinaciones hechas a la presión normal y tem-

peratura ambiente, se puede dar para la movilidad de los iones positivos y negativos los valores

$$U+ = 1{,}39 \text{ cm./seg.};$$

$$U- = 1{,}83 \text{ cm./seg.}$$

ambos con un error de 3 por 100; además, se ha encontrado que estos números son completamente independientes, no sólo del método seguido en la medida, sino también del procedimiento empleado para la ionización, según se observa en el cuadro siguiente:

U+	U—	Método de medidas.	Ionizador.	Investigador.
1,37	1,80	IV	Descarga por puntas..	Chattock (11).
1,36	1,87	II-2	Rayos X.....	Zeleny (6).
1,40	1,70	VIII	Id.....	Langevin (16).
1,37	1,80	VII-2	Rayos α.....	Franck y Pohl (17).
1,39	1,78	VIII	Rayos X.....	Phillips (18).
1,27	2,00	VII-2	Id.....	Blanc (19).
1,54	1,78	VIII	Id.....	Wellisch (20).
—	2,04	VII-1	Efecto fotoeléctrico...	Kovarik (21).
1,47	1,78	VII-3	Rayos X.....	Lattey (15).
1,39	—	VII-2	Efecto termiónico.....	Tood (22).
1,33	1,79	VII-2	Rayos α.....	Erikson (23).
1,36	1,87	VII-2	Id.....	Loeb (24).
1,37	1,81	VII-2	Id.....	Kia-Lok. Yen (25).

Los primeros estudios sobre la influencia de la presión en la movilidad condujeron a establecer la ley

$$p\,U = \text{Const.};$$

veremos que es consecuencia directa de ella la invariabilidad de la masa del ión en los límites de presión en que la ley se ha comprobado.

La influencia de la naturaleza del gas en la movilidad se deduce de los resultados dados en el siguiente cuadro, que son las medias de los obtenidos por los investigadores que se indican. Los valores están referidos a la temperatura ambiente y la presión normal, aunque es evidente que en estas condiciones no se puede operar con todos los vapores. En realidad, o bien se ha operado a la presión normal y a la alta temperatura indicada en el cuadro (Przibram), o a la temperatura ambiente y baja presión (los

otros investigadores), reduciendo el número a la presión normal, según la sencilla ley dada anteriormente.

En algunos gases aparecen para la movilidad del ión negativo dos valores: de ellos, el mayor corresponde al gas puro, y el otro, al caso de contener alguna impureza.

Gas	Fórmula	M	U_+	U–	Temperatura	Investigadores
Hidrógeno	H	2	6,03	7,71	»	Zel. (6), Fran. (26). Chat. (11,27). Lat. (28).
Oxígeno	O	32	1,32	1,81	»	Zel. (6), Chat. (11), Fran. (29)
Nitrógeno	N	28	1,27	244 / 1,84	»	Franck (29), Haines (30).
Anhídrido carbónico	CO_2	44	0,81	0,91	»	Zel. (6), Chat. (11), Lang. (16), Wel. (20). Lat. (28).
Óxido de carbono	CO	28	1,10	1,14	»	Wellisch (20).
Argon	Ar	40	1,37	206 / 1,70	»	Franck (31).
Helio	He	4	5,09	500 / 6,31	»	Franck y Pohl (26).
Anhídrido sulfuroso	SO_2	64	0,42	0,41	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Óxido nitroso	N_2O	44	0,82	0,90	»	Wellisch (20).
Amoníaco	NH_3	17	0,74	0,80	»	Wellisch (20).
Aldehido etílico	C_2H_4O	44	0,31	0,32	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Alcohol etílico	C_2H_6O	46	0,34	0,32	79°	Wellisch (20), K.-L. Yen (32), Przibram (34).
Alcohol metílico	CH_4O	32	0,36	0,38	66°	Przibram (34).
Acetona	C_3H_6O	58	0,27	0,27	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Pentano	C_5H_{12}	72	0,37	0,40	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Exano	C_6H_{14}	86	0,15	0,16	69°	Przibram (33).
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	74	0,26	0,30	58°	Wellisch (20), Przibram (34).
Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	88	0,27	0,27	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Formiato de etilo	$C_3H_6O_2$	74	0,30	0,31	»	Wellisch (20).
Éter etílico	$C_4H_{10}O$	74	0,23	0,24	35°	Wellisch (20), Przibram (33).
Bromuro de metilo	CH_3Br	95	0,29	0,28	»	Wellisch (20).
Ioduro de metilo	CH_3I	142	0,21	0,23	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Cloruro de etilo	C_2H_5Cl	64	0,32	0,32	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Ioduro de etilo	C_2H_5I	156	0,17	0,17	»	Wellisch (20), K.-L. Yen (32).
Cloruro de carbono	CCl_4	154	0,30	0,31	»	Wellisch (20).
Agua	H_2O	18	1,00	0,95	100°	Przibram (34).
Benceno	C_6H_6	78	0,18	0,21	»	Przibram (34).
Cloroformo	$CHCl_3$	129	0,19	0,16	»	Przibram (34).

Al observar el cuadro, lo primero que resalta es el hecho de que la movilidad es mucho más pequeña que lo que debe corresponder a un ión de magnitud molecular. Esto aparece también claramente en los resulta-

dos obtenidos para el coeficiente de difusión K, pues según los valores encontrados por Townsend (36) en el aire

$$K_+ = 0{,}028, \qquad K_- = 0{,}043,$$

mientras que el coeficiente de difusión del oxígeno en el aire es

$$K_{aire-O} = 0{,}178.$$

También se observa que corresponde al ión negativo mayor movilidad que al positivo, disimetría que se manifiesta también en la difusión.

Para explicar estos fenómenos era necesario considerar a los iones gaseosos como *algo más* que una molécula o un átomo del gas. La primera hipótesis, que hemos llamado del «ión polimolecular», debida a Rutherford (2), supone los iones constituídos por los centros electrizados producidos en la ionización, rodeados por moléculas neutras en virtud de la atracción eléctrica; y la segunda, que ha sido formulada simultánea e independientemente por Wellisch (20), como resultado de sus medidas, y por Sutherland (37), en una memoria teórica, admite que los iones están formados por una molécula o un átomo con una carga eléctrica, y por ello la podemos llamar hipótesis del «ión monomolecular». Las dos hipótesis se reducen a explicar la disminución del camino libre medio, la una atribuyéndola al aumento del radio del ión, y la otra a la viscosidad originada por la carga eléctrica. Conviene advertir que los iones de Rutherford son de constitución esencialmente variable, puesto que el número de moléculas adheridas cambia por efecto de los choques, llegando el ión negativo en ciertos momentos a convertirse en electrón libre. Por el contrario, el ión de Wellisch y Sutherland es permanente, y en los casos en que existen electrones libres no pueden considerarse éstos como un estado particular del ión negativo, sino como otro transportador permanente de naturaleza diferente.

Langevin (16) calcula por un método sencillo la atracción de un centro cargado sobre las moléculas neutras, y encuentra para la energía suministrada al aproximarse la molécula desde el infinito a la distancia r del centro del ión el valor

$$W = \frac{K - 1}{8\pi N} \frac{e^2}{r^4},$$

donde K es el poder inductor específico de las moléculas del gas, y N el número de moléculas de la unidad de volumen. Además compara esta energía, en el momento del choque, con la energía cinética media de las molé-

culas, y resulta unas seis veces mayor, por lo cual se puede admitir que alrededor del centro se agrupen algunas moléculas neutras.

Si consideramos el caso en que el ión tiene una masa m pequeña comparada con la de las moléculas, después de cada choque todas las direcciones son igualmente probables; entonces el ión, que si no existiera campo eléctrico recorrería su camino libre l en el tiempo $t = \frac{l}{V}$, describe ahora una parábola, siendo la proyección del camino en la dirección del campo $\frac{1}{2} \frac{Xe}{m} t^2$. Mientras el ión recorre los caminos $l_1, l_2, \ldots l_n$ con la velocidad V, avanza en la dirección del campo una distancia

$$s_1 + s_2 + \ldots + s_n$$

dada por

$$\sum_1^n s_r = \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \frac{l_1^2 + l_2^2 + \ldots + l_n^2}{V^2} = \frac{Xe}{m} \frac{nl^2}{V},$$

donde l es el camino libre medio. Dividiendo esta distancia por el tiempo $\frac{n\,l}{V}$, la velocidad v en la dirección del campo es

$$v = \frac{Xe}{m} \frac{l}{V}$$

y la movilidad será (fórmula conocida por «relación de Langevin»)

$$U = \frac{e}{m} \frac{l}{V}.$$

En el caso de que la masa m del ión sea grande comparada con la m' de la molécula del gas, llega Townsend (38) a la fórmula aproximada

$$U = \frac{e}{m} \frac{L}{V}$$

siendo $L = \frac{m\,l}{m'}$.

Lenard (39) y Thomson (40) han dado otras dos fórmulas para la movilidad, partiendo de que un ión que se mueve bajo un campo eléctrico no debe quedar en reposo al chocar con una molécula; el primero obtiene

$$U = \frac{l\,e}{V} \left(\frac{1}{m'} + \frac{1}{2\,m} \right)$$

y Thomson llega a

$$U = \frac{l\,e}{m\,V} \alpha \sqrt{\frac{m}{m'}}$$

designando por α un factor numérico. Puesto que según la teoría cinética

$$l^{-1} = \pi\sigma^2 N\sqrt{1+\frac{m}{m'}},$$

sindo σ la suma de los radios del ión y de la molécula, podemos tener un camino para una comprobación experimental, si prescindimos de la indeterminación de α en la fórmula de Thomson.

La primera ley que aparece al eliminar la velocidad V de agitación térmica por medio de las fórmulas de la teoría cinética, es que la movilidad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular del gas. Esta relación aproximada fué encontrada ya por Kaufmann (41) estudiando los primeros resultados de Rutherford; pero para los vapores está en completa contradicción con los resultados experimentales.

Wellisch (20) encuentra para expresión del camino libre medio del ión, teniendo en cuenta la acción de su carga eléctrica, la expresión

$$l^{-1} = \pi N\sqrt{1+\frac{m}{m'}}\sigma^2\left(1+\frac{K-1}{4\pi N}\frac{e^2}{m'V^2\sigma^4}\right).$$

Con ella y las fórmulas conocidas de la teoría cinética para el coeficiente de viscosidad η y la densidad ρ, obtiene para la movilidad

$$U = \frac{Ne\eta}{\rho_1 p}4\sqrt{2}\left(\frac{m'}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1+\frac{m}{m'}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1+\frac{s}{s'}\right)^{-2}\left[1+\frac{4(K-1)e^2}{\pi N m' V^2\sigma^4}\right]^{-1},$$

siendo $\frac{s'}{2}$ y $\frac{s}{2}$ los radios de la molécula y del ión. Como en la hipótesis del «ión monomolecular» de Wellisch y Sutherland $m = m'$ y $s = s'$

$$U = \frac{Ne\eta}{\rho_1 p}\left[1+\frac{(K-1)\pi N^2 e^2\eta^2}{2p_1^2\rho_1}\right]^{-1},$$

donde los subíndices *1* se refieren a los valores de las magnitudes correspondientes para 0° C. y la presión normal. Esta fórmula ha sido confirmada por Wellisch para siete gases y cinco vapores, encontrando errores del orden de magnitud de los experimentales, si bien para los vapores son algo superiores.

Langevin (42), fundándose en las ecuaciones de Maxwell de la teoría cinética, llega, para expresión de la movilidad, a fórmulas bastante complicadas y resolubles únicamente por integraciones gráficas; además no se encuentran completamente de acuerdo con la experiencia. A título de in-

formación daremos su fórmula con la modificación hecha posteriormente por Reinganum (43):

$$U = \frac{3e\sqrt{\frac{\pi(m+m')}{hmm'}}}{8Ne^2\left(1+1{,}485\mu \cdot 10^{-\frac{0{,}5253}{\mu}}\right)},$$

donde

$$\mu = \sqrt{\frac{K-1}{8\pi N}\frac{e^2}{\sigma^4}}$$

y

$$h = \frac{N}{2p}.$$

Aunque en la mayor parte de los gases y vapores en que se ha operado, las impurezas existentes (del 1 por 100 al 3 por 100) no producen una influencia apreciable, no ocurre lo mismo con todas las mezclas, por lo cual se han dedicado varios trabajos a su estudio. Ya Zeleny (6), desde sus primeras investigaciones, estudió la influencia del vapor de agua en el aire, llegando a los siguientes resultados:

	U_+	U_-
Aire seco	1,36	1,87
Aire húmedo	1,37	1,51

Algo después, Rutherford (44) estudió la influencia sobre los iones negativos del vapor de alcohol y del éter; pero el trabajo más completo se debe a Przibram (35), quien estudió las mezclas de aire con una gran serie de vapores saturantes, encontrando que con los de agua, alcoholes, ácidos grasos y cloroformo es mucho más fuerte el descenso de la movilidad de los iones negativos que el de los positivos, sucediendo lo contrario con los ésteres de los ácidos grasos. Además la acción de los hidrocarburos, el tetracloruro de carbono y el ioduro de etilo puede interpretarse casi íntegramente por el aumento de densidad que producen en el gas donde existen los iones; y en cambio, en las primeras substancias mencionadas, esta explicación es insuficiente. Finalmente, encuentra que las substancias que ejercen mayor influencia son aquellas que en el estado líquido están asociadas.

Posteriores investigaciones se han llevado a cabo sobre mezclas de gases, y siempre resulta que, en contra de la teoría del «ión monomolecular», no se observa sino una sola clase de iones en vez de una por cada clase de moléculas existentes. Blanc (19) hizo sus investigaciones en mez-

clas de hidrógeno y ácido carbónico, y de aire y carbónico, encontrando completa proporcionalidad de la velocidad al peso molecular medio. También determina la velocidad de un ión producido en carbónico cuando se le transporta al aire y encuentra la velocidad correspondiente al ión producido en el mismo aire; es decir, que los iones, al pasar de unos gases a otros, se transforman, siendo, por tanto, lo que más influye en la velocidad el gas que rodea a los iones. Esto se ve más claramente en los experimentos de Wellisch (45) sobre mezclas de anhidrido sulfuroso, éter etílico y aire, así como la mezcla en todas proporciones de hidrógeno y ioduro de metilo. Przibran (46), partiendo de la fórmula de Maxwell para el número de choques por cm.^{3}/seg. de dos clases diferentes de moléculas, obtiene unas fórmulas sencillas para la movilidad de los iones, y, finalmente, una para la velocidad correspondiente a una mezcla de gases, que encuentra confirmada por los resultados de los anteriores trabajos de Blanc y Wellisch.

La influencia de la temperatura sobre la movilidad ha sido poco estudiada y sólo para el aire. Phillips (18) determinó la movilidad entre 94° absolutos y 411°, encontrando proporcionalidad entre ella y la temperatura; pero al aproximarse al punto de ebullición aparecen anomalías. Sutherland (37), en la memoria citada, llega a la relación

$$U = \frac{AT^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{C}{T}},$$

donde A y C son dos constantes cuyos valores calcula partiendo de los resultados de Phillips. La fórmula se satisface bastante bien para temperaturas superiores a 150° *ab.* y la concordancia es aún mayor sustituyendo el divisor $1 + \frac{C}{T}$ por $1 + \frac{C}{T - T_a}$, con $T_a = 70°$. Posteriormente Kovarik (21) operó entre 84,5° y 700°, confirmando los resultados de Phillips; pero como la escala de temperaturas es mucho mayor, ya no se puede aplicar la fórmula anterior. Reduciendo la movilidad a la densidad a 0° C.—suponiendo que la movilidad es inversamente proporcional a la densidad—obtiene un valor constante entre 700° y 400°, pero deste este punto empieza a disminuir indicando, según el autor, un aumento en la masa del ión. Erickson (23) trabajó entre —21° C. y 70°, conservando constante la densidad del aire, y obtuvo un máximo en la movilidad, que para los iones positivos se produce a 0° C., mientras en los negativos es difícil de determinar con exactitud. Según él, parece que la variación en los positivos no es explicable por la teoría del «ión polimolecular»; en cambio,

la correspondiente a los negativos cree se debe a esta teoría, aunque combinada con un efecto análogo al que produce la variación de los positivos.

Las temperaturas superiores a 700° corresponden ya a la región donde se ha operado siempre con las llamas hechas conductoras por vapores metálicos, pero analizar estos trabajos sería rebasar los límites que nos hemos trazado. Sólo diremos que de ellos (47) resulta que al elevar la temperatura se llega a un valor por encima del cual la variación de la movilidad deja de seguir la ley sencilla de la proporcionalidad.

La influencia de la presión fué estudiada primeramente por Rutherford (13), Langevin (16) y Wellisch (20), quienes encontraron que a presiones no muy bajas se cumple la ley $p\,U = const.$ Según Langevin, para los iones positivos la ley es siempre exacta, mientras en los negativos deja de cumplirse al descender la presión por bajo de un cierto valor, a partir del cual la movilidad asciende más de prisa que si lo hiciera según dicha ley. Este resultado se encuentra de acuerdo con la teoría del «ión polimolecular», pues, según ella, cuando la energía adquirida por el ión entre dos choques es superior a un cierto valor que puede medirse por el correspondiente producto Xl o $\frac{X}{p}$, el ión debe expulsar parte de las moléculas de su cortejo y por ende aumentar su velocidad. Si esta explicación es exacta, en los iones positivos deben producirse los mismos fenómenos. Tood (48, 49) confirmó esta predicción, obteniendo un ascenso anormal de la movilidad a presiones inferiores a un milímetro; pero posteriormente, Wellisch (50) ha llegado a presiones iguales a 0,05 mm., con valores de $\frac{X}{p}$ que llegaron a 34,5 sin que la ley de proporcionalidad deje de cumplirse. También Loeb (24), trabajando a presiones altas (300 mm.) y con campos hasta 12.450 volt.-cm. $\left(\frac{X}{p} = 18{,}0\right)$ y, por último, K-L. Yen (25), operando a las mismas presiones y $\frac{X}{p} = 22{,}04$, han obtenido el mismo resultado. Según esto, parece natural que el ión positivo esté formado sólo por una molécula cargada, o tenemos que admitir una gran estabilidad del conglomerado correspondiente a la hipótesis de Rutherford.

En los iones negativos encuentra Kovarik (21) que la ley se cumple para presiones comprendidas entre 760 mm. y 200 mm.; pero a partir de este límite empieza la movilidad a ascender anormalmente, y a los 100 milímetros ya es el ascenso muy rápido. Operó también en CO_2 observando

la misma marcha del fenómeno, con la diferencia de que la anormalidad aparece a presiones superiores; estos resultados fueron confirmados posteriormente por Moore (51), empleando un método análogo al de Chattock. Townsend (52, 53) y su alumno Lattey (15) han estudiado la influencia del vapor de agua sobre este fenómeno, encontrando que la presión *crítica* desciende al aumentar la cantidad de vapor existente.

En estrecha relación con estos trabajos se encuentra la explicación de los altos valores que hemos visto aparecen para la movilidad de los iones negativos en nitrógeno, argón y helio puros. Franck (29, 31) estableció la hipótesis de que la presión a la cual se convierte en electrón el ión negativo, corresponde a valores tanto más bajos cuanto más fuerte es la afinidad del gas por el electrón, y formuló la siguiente serie de gases ordenados por su afinidad electrónica creciente: Ne, He, Ar, N, H, O, NO_2, vapor de agua y Cl. Para los gases nobles y el N deben encontrarse a la presión atmosférica algunos electrones libres, dada la poca afinidad electrónica que poseen, y, por el contrario, la presencia de pequeñas cantidades de O, NO_2, vapor de agua y Cl favorece la formación del conglomerado molecular y por ende la disminución de la movilidad.

Lattey (15) trabajó a presiones comprendidas entre 14 mm. y 29 mm. de mercurio y un valor de $\frac{X}{p}$ comprendido entre 0,03 y 0,1. De sus resultados dedujo que la velocidad de los iones negativos es una función de $\frac{X}{p}$, y además que ya para $\frac{X}{p} = 0{,}1$ el ión debe ser un electrón libre. Townsend y Tizard (54) continuaron este estudio haciéndolo a presiones comprendidas en el intervalo 0,45 - 18,5 mm., y desde $\frac{X}{p} = 0{,}2$ a $\frac{X}{p} = 200$, confirmando que la velocidad es sólo función de $\frac{X}{p}$.

Este fenómeno se encuentra perfectamente explicable en la hipótesis del «ión polimolecular», puesto que, según hemos visto, la simplificación del mismo, y, por tanto, la variación de la movilidad, depende del valor de Xl o $\frac{X}{p}$. Aquí se presentaba a la hipótesis del «ión monomolecular» un problema sin solución; pero posteriormente Wellisch (50), trabajando por el método del campo alterno de Rutherford, encontró en el aire la existencia de dos clases de transportadores negativos: el ión normal y el electrón libre. Considerados separadamente, sus naturalezas permanecen invariables, y, por tanto, sus movilidades respectivas; pero en la masa gaseosa el número de electrones crece al disminuir la presión, con lo cual

la movilidad media que se mide de ordinario debe crecer. Posteriormente (55) extendió su trabajo al H y al CO_2, encontrando mayor número de electrones libres que en el aire para las mismas presiones.

La existencia simultánea de electrones libres y iones normales fué confirmada por Haines (30) en el H y en el N; pero además descubrió la presencia de otros dos iones de constitución intermedia. Medidas posteriores (56) le condujeron a establecer las relaciones $pU = 604{,}7$ y $pU = 1206$, que dan las movilidades correspondientes. Este resultado es un buen punto de apoyo de la hipótesis del «ión polimolecular».

El aumento del número de electrones libres al disminuir la presión explica perfectamente los resultados cuando p permanece constante; pero no podía explicar los anteriormente citados, en donde se varía $\frac{X}{p}$ cambiando p o X. Para llenar este vacío de la teoría, Thomson (54) ha supuesto que la distancia que recorre el electrón libre debe aumentar al crecer el campo, con lo cual, aunque p permanezca constante, es evidente que la movilidad crecerá con X.

La relación de Lagevin,

$$v = \frac{Xe}{m}\,\frac{l}{V}$$

conduce a la proporcionalidad entre v y Xl o $\frac{X}{p}$, sólo en la hipótesis de que la masa m y la velocidad de agitación térmica V del ión sean invariables. Sin embargo, Townsend y Tizard (54) han hallado que cuando $\frac{X}{p}$ es muy grande, v crece más lentamente de lo que indica tal relación. Como para esos valores de $\frac{X}{p}$ el ión está ya convertido en electrón, y no es fácil suponer que la masa aumente, es indispensable atribuir esta anomalía a un valor de V superior al que corresponde a una molécula neutra, debido a una persistencia de la energía que el campo comunica a los iones en cada recorrido libre. Además los referidos autores dan de este hecho una demostración experimental concluyente.

En esta situación era interesante hacer determinaciones de la movilidad para grandes valores de la presión. Loeb (24) en el aire, y Yen (25) en el aire, H_2 y N_2, trabajaron a presiones superiores a 300 mm. y valores de $\frac{X}{p}$ tan altos como 29, encontrando siempre la comprobación de la ley $pU = const.$, estando, por tanto, sus resultados en contradicción con

los de Lattey, y por ende con la teoría del «ión polimolecular». Por esta misma época, Ratner (58), empleando un método cuyo fundamento es análogo al de Chattock, llega a las siguientes consecuencias: a una presión dada, la movilidad del ión negativo permanece constante hasta un valor X_1 de X, distinto para cada presión, a partir del cual aumenta rápidamente. Este valor crítico del campo crece mucho, a su vez, cuando lo hace la presión, siendo a la atmosférica de 1.800 volt.-cm., aproximadamente. También encontró, confirmando el resultado citado de Towsend, que para campos muy elevados, a los cuales sólo existen electrones libres, la movilidad de éstos crece más lentamente que el campo.

No está de más advertir que la evidente diferencia de movilidad entre el ión negativo y el positivo, natural consecuencia de la hipótesis de Rutherford, por ser el volumen del primero menor que el del segundo, fué una dificultad para la teoría de Wellisch y Sutherland, hasta que Yen (25) intentó dar una explicación fundándose en el átomo de Rutherford. Entre un ión y una molécula neutra — dice Yen — existen dos fuerzas: una de atracción, que procede de la acción del campo eléctrico creado por el ión sobre la molécula, y otra de repulsión, que aparece con intensidad cuando ambos están muy próximos, y que es debida a los electrones periféricos, tanto del ión como de la molécula. De estas fuerzas la primera tiende a disminuir el camino libre medio, y la segunda a aumentarlo, y como en el choque del ión negativo el número de electrones que intervienen es mayor, la fuerza de repulsión será mayor, y, por tanto, el camino libre medio será también mayor. Luego, según la relación de Langevin, $U_- > U_+$, que es lo que se quería probar.

Volviendo a la relación de la movilidad con el campo y la presión, los trabajos arriba citados se pueden clasificar en dos grandes grupos: en uno se encuentran los de Townsend, con sus alumnos Lattey y Tizard, y en el otro los de Wellisch, Loeb, K.-L. Yen, etc. Los primeros, partidarios de la teoría del «ión polimolecular», han llegado a establecer que la velocidad de los iones positivos es una función lineal de $\frac{X}{p}$, y la de los negativos, aunque no lineal, es *sólo* función de $\frac{X}{p}$, hasta que para un cierto valor de $\frac{X}{p}$ se convierte en electrón. Los últimos conducen a admitir iones monomoleculares y el electrón libre, hallando para aquéllos, sean positivos o negativos, que la velocidad es una función lineal de $\frac{X}{p}$.

El argumento más importante en pro de la existencia de dos transporta-

dores únicos de la carga negativa, ión monomolecular y electrón libre, es la existencia de las curvas experimentales de puntos angulosos que las dividen en dos ramas correspondientes a cada clase de transportadores; pero Haines encuentra en sus curvas tres puntos angulosos en vez de uno, de modo que, según la anterior interpretación, deben existir en el gas cuatro clases de iones de constitución distinta y no dos, hecho bien de acuerdo con la teoría de Rutherford, pero incompatible con las ideas de Wellisch.

En principio todos estos investigadores han empleado el método de Rutherford; los primeros con la modificación de Lattey y los otros con la de Franck. Pero la diferencia más fundamental está en que mientras Townsend opera a presiones inferiores a 30 mm., los demás (exceptuando Wellisch) lo han hecho a presiones superiores a 300 mm., circunstancia que puede influir en la discordancia de sus resultados, pues la comparación entre ellos lleva envuelta una extrapolación que acaso no sea posible.

Ya hemos dicho que Ratner realizó un estudio muy completo abarcando amplios límites de presión y campo. Sus resultados se sitúan entre los obtenidos por los dos grupos de experimentadores citados, pues, según ellos, para cada presión la velocidad es una función complicada del campo sin que pueda reducirse a una curva única cuando se adopta como variable $\frac{X}{p}$, ni tampoco sea posible una separación de los iones en grupos homogéneos. Pero el método empleado es indirecto (análogo al de Chattok), por lo cual parece deseable una nueva serie de experimentos, por un método directo que se extienda a una escala de presión bastante amplia para llenar el intervalo que queda sin cubrir por los trabajos de Townsend y Loeb, K.-L. Yen, etc.

APARATO Y MÉTODO DE MEDIDA

Entre todos los métodos directos anteriormente descritos, nos ha parecido conveniente elegir uno de los dos empleados por los investigadores citados, y como la modificación de Lattey es teóricamente la más perfecta, puesto que impide toda acción perturbadora sobre el platillo unido al electrómetro, hemos optado por él.

En este método dijimos que existen tres condensadores (fig. 5.ª): uno central, limitado por dos enrejados y en el cual se establece un campo alterno de período tal que el espacio recorrido por un ión, durante su mitad,

sea justamente igual a la distancia entre sus armaduras; otro en la parte superior, donde se crean los iones que entran en el anterior a través del enrejado, y, por último, el tercero debajo del otro enrejado que sirve para denunciar la presencia de cualquier ión que le atraviese.

La parte central de nuestro aparato está constituída por 8 platillos de latón, como las demás piezas, de 10 cm. de diámetro, que poseen en la parte central una abertura circular de 4 cm. de diámetro y están distribuídos con intervalos de 1 cm. En los dos platillos extremos A y B (fig. 8.ª) se encuentran estas aberturas cubiertas con unos enrejados metálicos que separan los campos de la región central y de los condensadores extremos permitiendo al mismo tiempo el libre acceso de los iones. Estos enrejados están formados por hilos de latón, de 0,1 mm. de diámetro, colocados cuidadosamente paralelos y distantes entre sí 1 mm.

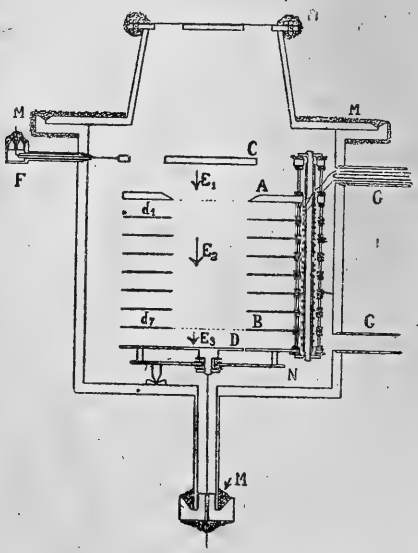


FIG. 8.ª

Por encima del platillo A, y a una distancia de 2 cm., existe otro, C, que con él forma un condensador, en el cual se crean los iones por la acción de un haz de rayos X que, procedente de la parte superior, atraviesa C por una abertura en forma de corona circular.

El platillo B forma el segundo condensador con otro D, de 4 cm. de diámetro, que existe por debajo a la distancia de 1 cm., y el cual va provisto de un anillo de guarda de 10 cm. de diámetro exterior. Para sujetar el nuevo platillo, aislado del anillo de guarda, lleva éste por debajo otro platillo, N, que presenta una abertura de 8 mm. de diámetro, por la cual pasa libremente una varilla que sirve de soporte a D y que, como indica la figura, se fija a N mediante una tuerca. Un sistema de láminas de cuarzo y hojas de mica permite un aislamiento perfecto del platillo D.

Para fijar todo este sistema de anillos y al propio tiempo mantenerlos aislados entre sí, realizamos el montaje en la forma siguiente: Cada platillo lleva tres prolongaciones en los vértices de un triángulo equilátero, en las cuales existen aberturas circulares que dejan pasar holgadamente y sin contacto tres varillas de latón, una de las cuales se ve en la figura.

Entre cada dos platillos se han dispuesto tubos de latón de un diámetro superior al de los orificios citados y de una altura igual a unos 7 mm. El aislamiento de los platillos está asegurado interponiendo entre ellos y los tubos de latón láminas de mica, cuyo espesor total es de unos 1,5 mm. En los extremos de las varillas existen dos tuercas que, por presión, permiten fijar todas las piezas formando un bloque.

Según dijimos en la descripción esquemática del método, los anillos circulares situados entre A y B tienen por objeto uniformar el campo del condensador fijando en forma y posición las superficies equipotenciales, para lo cual se unen entre sí y con los platillos A y B con resistencias eléctricas de valor elevado e iguales. Estas resistencias en nuestro caso eran de 100.000 ohms, procedentes de una caja de décadas de Otto Wolff. Ello exige que todos los platillos, además de paralelos, sean equidistantes, y para comprobar estas condiciones medimos las distancias por medio de un calibre, en los tres puntos diametralmente opuestos a las varillas, llegando a los resultados siguientes:

d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7
9,3	9,4	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3
9,4	9,4	9,4	9,2	9,3	9,3	9,2
9,3	9,4	9,4	9,3	9,3	9,4	9,2

Estos números prueban que, tanto el paralelismo como la equidistancia, están asegurados con un error menor del 2 por 100.

Además, puesto que, según hemos dicho, ha de determinarse el tiempo que tarda el ión en recorrer la distancia entre los enrejados, nos hace falta conocer ésta con bastante exactitud, por lo cual la determinamos siguiendo dos caminos: o bien añadiendo a la suma de las distancias existentes entre los platillos la de los espesores de los mismos, o midiéndola directamente. El primer procedimiento, teniendo en cuenta que el espesor de los platillos es de 0,7 mm., conduce a la distancia

$$6{,}95 \text{ cm.}$$

y midiéndola directamente

$$7{,}03 \text{ cm.;}$$

por lo cual decidimos tomar, por comodidad de cálculo, el número

$$d = 7{,}0 \text{ cm.,}$$

que tiene un error menor del 1 por 100.

El conjunto del aparato descrito se encuentra en el interior de una caja

de bronce, de la forma indicada en la figura, con un espesor de paredes de 5 mm. para evitar los poros que puedan provenir de la fundición, y que impedirían hacer el vacío. La tapa contiene en su parte superior, y formando pieza con ella, un disco análogo al C, aunque de dimensiones más pequeñas, destinado a limitar el haz de rayos X de modo que sólo ionice el gas del condensador AC, y no el del resto de la caja envolvente. Como en ella se ha de hacer el vacío, la corona circular que posee la parte superior de la tapa ha de cubrirse de modo que no impida el paso de los rayos X; lo que logramos disponiendo un disco de aluminio de 0,2 a 0,3 milímetros de espesor sujeto a presión a la tapa por medio de un anillo y tornillos. Para asegurar el cierre, todas las uniones M van recubiertas de cera colofonia.

Para hacer todas las conexiones de los platillos que son necesarias, lleva cada uno de éstos un hilo sujeto a remache en el borde. En la caja envolvente, y enfrente de todos los platillos (menos del D), existen unos tubos de 2 mm. de diámetro y 3 cm. de largo, situados según una hélice, que terminan en unas pequeñas cazoletas F, tapadas con ebonita, por donde salen los hilos anteriores, que se aíslan a lo largo del tubo mediante otro de vidrio. El remache del hilo correspondiente al platillo D se hace en el extremo de la varilla que le sirve de soporte, y se saca al exterior por un tubo de 1 cm. de diámetro y 6 cm. de largo, que existe en el fondo de la caja; como en las cazoletas, este tubo lleva un tapón de ebonita que es atravesado por el hilo.

En una misma generatriz de la caja existen dos tubos de 1 cm. de diámetro y 10 cm. de largo. De estos tubos el inferior permite establecer la comunicación del aparato con la máquina neumática, el manómetro de aire libre y el sistema destinado a purificar el aire. Esta comunicación se hizo con tubos de vidrio, cerrando las uniones con las partes metálicas por medio de cera colofonia.

El otro tubo está destinado a sacar los hilos de un termómetro de níquel, que va arrollado sobre un tubo de cuarzo situado en una de las tres varillas que sujetan el sistema de platillos (precisamente la representada en la fig. 8.ª), termómetro con el cual se mide la temperatura del gas en el momento del experimento, pues, según dijimos, influye en el valor de la velocidad.

El método de Lattey exige que en cada medida los campos de los condensadores AC y BD permanezcan constantes, y el campo de AB cambie alternativamente de signo con intervalos de tiempo conocidos. Los dos primeros se obtienen por unas baterías de pequeños acumuladores, cuyas conexiones con las armaduras pueden cambiarse utilizando los conmutado-

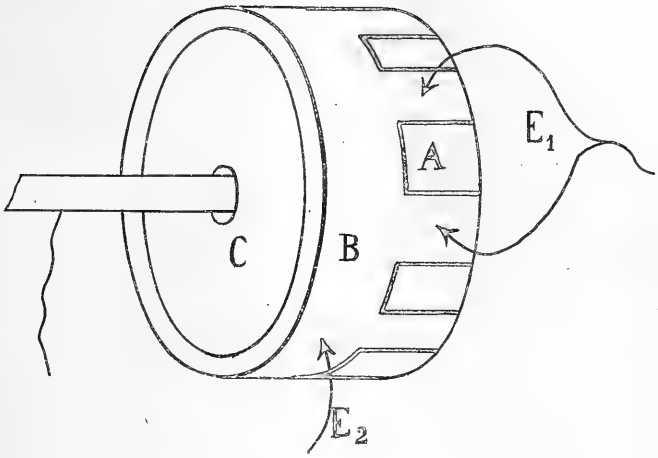
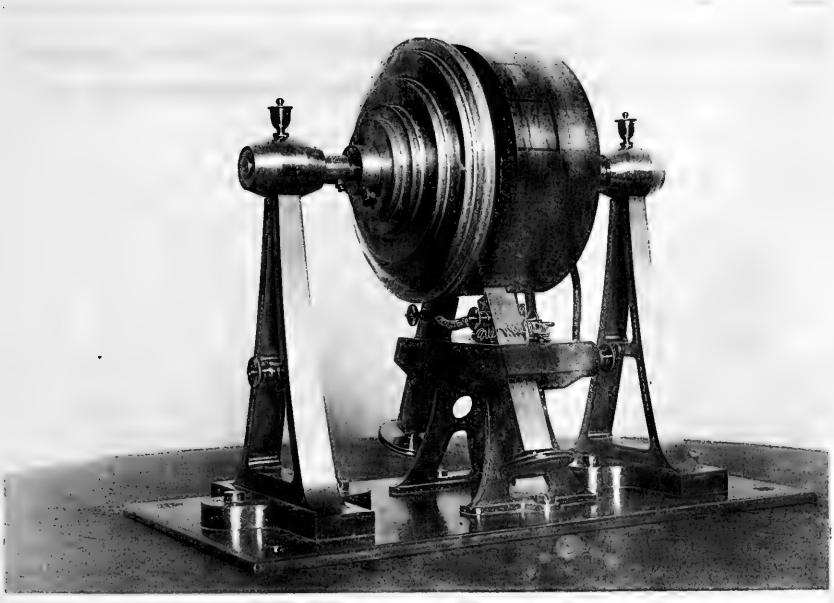


Fig. 9.ª



FOTOTIPIA DE HAUSER Y MENET.-MADRID

Fig. 10.ª CONMUTADOR

res P que representa la figura 11, para que sea posible operar con ambas clases de iones.

Para establecer el campo alterno de AB, se une el platillo B a un punto intermedio de una batería, y el A a uno y otro polo por medio de un conmutador rotativo. Con objeto de que el campo que obliga a los iones a subir sea mayor que el directo, el punto al cual se une B se encuentra desplazado del centro de la batería, a uno u otro lado, según el signo de los iones en estudio.

El conmutador está formado por un disco de cobre, A (fig. 9.ª y 10), de 2 cm. de espesor y 5 cm. de radio, en forma de rueda dentada, con ocho dientes iguales, colocados simétricamente. A éste se adapta otro B que en su parte interior C es de ebonita, y sirve de soporte a una corona cilíndrica de cobre provista de unos salientes de 2 cm. que se sitúan entre los dientes de A, y de los cuales están aislados por láminas de 1 mm. de espesor de ebonita. Los dos discos A y B van unidos a los polos de la batería: el A por medio del eje al cual se encuentra unido metálicamente, y el B por una escobilla E_2 que frota sobre él. De este modo las dos escobillas E_1, que están ligadas metálicamente, y por consiguiente equivalen a una sola, se encuentran en contacto con el disco o con la corona de cobre, y tienen alternativamente el potencial de cada polo de la batería.

En un principio se emplearon escobillas de carbón, pero por el frotamiento dejaban sobre la ebonita residuos que establecían derivaciones perjudiciales para el funcionamiento, por lo cual las sustituímos por otras de metal antifricción que no presentaban este inconveniente. Las dos escobillas E_1, mecánicamente independientes, tienen por objeto asegurar el contacto.

Como las escobillas E_1 en el momento de pasar por encima de las láminas de ebonita ponen en corto-circuito la batería, es necesario intercalar resistencias que eviten el paso de corrientes grandes para no perjudicar los acumuladores. Para ello intercalamos entre los polos y los contactos con A y B resistencias de alcohol de unos 200.000 ohms.

Un motor de corriente continua regulable con la resistencia R_1 nos permite dar al conmutador diferentes velocidades por medio de un sistema conveniente de poleas.

Los intervalos de tiempo que duran los contactos se deducen conociendo el número de dientes que contiene el conmutador (en nuestro caso 16) y la duración de las revoluciones del mismo. Para determinar esto último lleva sobre la ebonita C una pieza metálica que permite establecer un contacto por vuelta y hacer una inscripción en un cronógrafo eléctrico de

Cambridge, cuya velocidad puede variarse a voluntad por la resistencia R_4. Simultaneamente se inscribían en la cinta del cronógrafo los contactos de segundos del péndulo del Laboratorio.

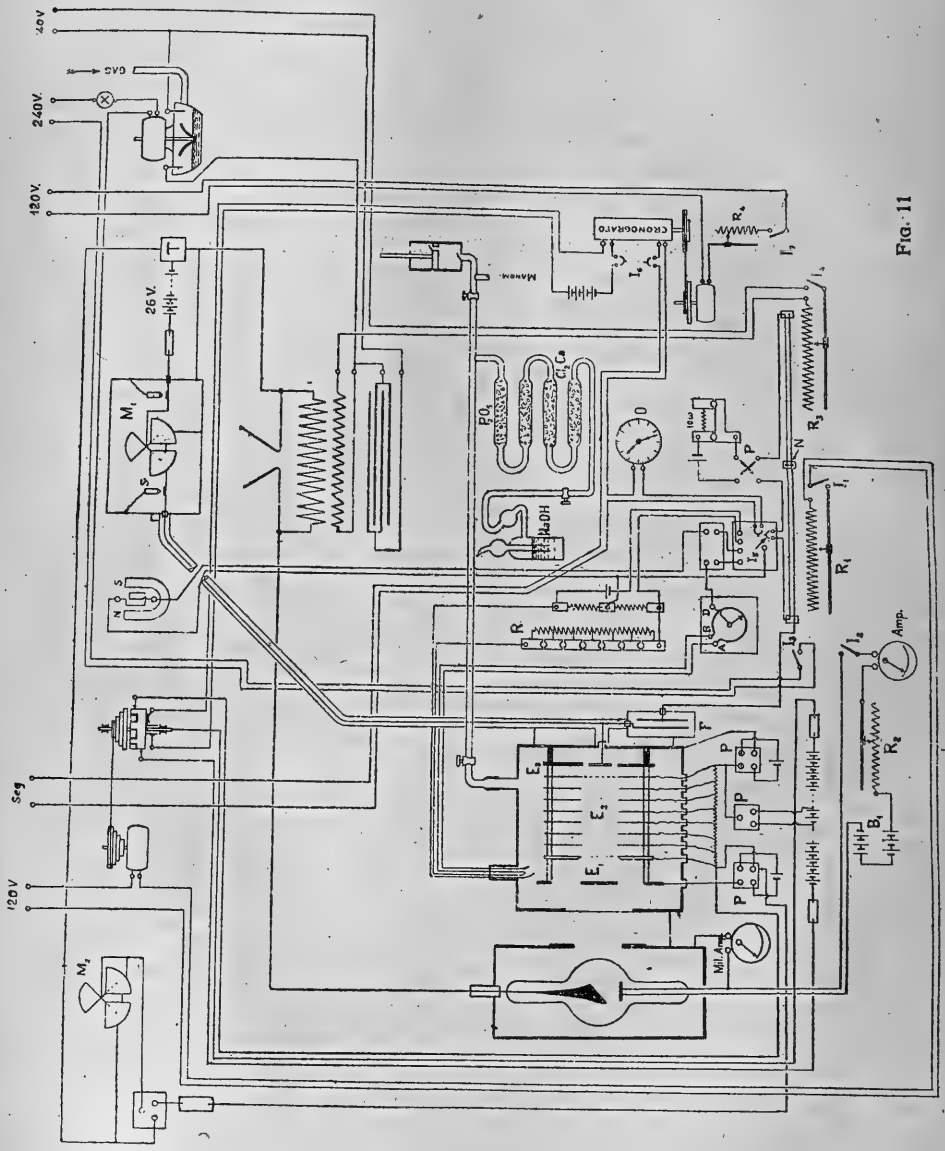
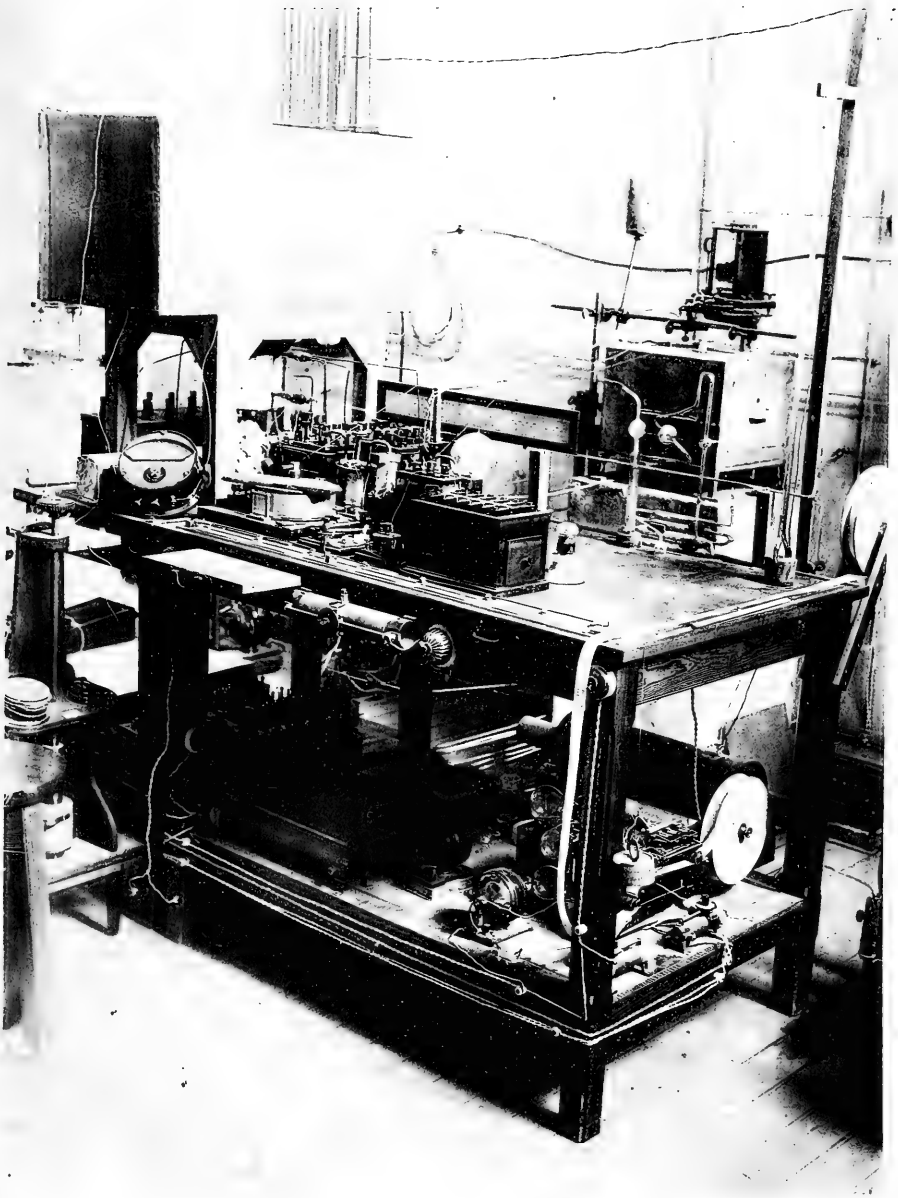


Fig. 11

Para comprobar el conmutador empleamos el cronógrafo, estableciendo el circuito de una de las plumas inscriptoras en el momento de tocar



FOTOTIPIA DE HAUSER Y MENET.-MADRID

Fig. 12.ª CONJUNTO DEL APARATO

las escobillas E_1 al cilindro A, o también al cilindro B. En ambos casos la cinta nos da la relación entre los tiempos del contacto con A y con B, relación que debe ser igual a la unidad; así hemos obtenido los resultados siguientes:

$E_1 - A \ldots \quad \frac{A}{B} = 0{,}98 \quad 0{,}99 \quad 1{,}04 \quad 1{,}00 \quad 1{,}03 \quad 1{,}02 \quad 1{,}00$

$E_1 - B \ldots \quad \frac{A}{B} = 1{,}03 \quad 0{,}98 \quad 1{,}01 \quad 0{,}96 \quad 0{,}99 \quad 1{,}04 \quad 1{,}03$

De los cuales se deduce que podemos tomar $\frac{A}{B} = 1$ con un error de 2 por 100.

Para medir la temperatura empleamos un termómetro de resistencia de hilo de níquel que estudiamos de una manera completa, con vista a posteriores investigaciones, por comparación con un termómetro de platino cuya constante δ de Callendar es

$$\delta = 1{,}67$$

La medida de las resistencias de los termómetros la hicimos disponiendo un puente de Wheatstone, modificado por Callendar, cuyo esquema se encuentra en la figura 11: el brazo de proporción es de 10 ohms del tipo Reichsanstalt, construído por Otto Wolff; el hilo AB es de platino-plata, de 1 mm. de diámetro, y se encuentra arrollado sobre el tambor de un puente de Kohlrausch, sistema Leeds F. Northrup, y por último las resistencias R están formadas por una caja Otto Wolff.

Empezamos determinando el punto cero y el ciento del termómetro de platino, por medio del hielo y el vapor de agua, llegando a los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} R_{100} &= 3{,}7698 \\ R_0 &= 2{,}7597 \\ \hline R_{100} - R_0 &= 1{,}0101 \end{aligned}$$

Con los cuales y el valor de δ se calcula la temperatura en la forma ya conocida.

Para el estudio del termómetro de níquel lo colocamos junto al de platino, en el interior de una estufa eléctrica de temperatura regulable a voluntad por medio de una resistencia; cuando la temperatura llevaba algún rato bastante estacionada, hacíamos con rapidez cinco determinaciones de resistencias: dos del termómetro de níquel intercaladas entre tres del de platino, y tomando las medias teníamos por un cálculo sencillo la resistencia del níquel a una temperatura dada. Los resultados obtenidos se con-

signan en el cuadro adjunto, con los cuales se ha construído la curva de la figura 13.

Temperaturas.	Resistencias.	Temperaturas.	Resistencias.
grados C.	ohms.	grados C.	ohms.
18,4	0,7210	204,7	1,4928
28,7	0,7627	221,5	1,5949
38,9	0,7917	233,9	1,6547
48,6	0,8251	246,3	1,7278
58,3	0,8596	262,0	1,8161
79,7	0,9421	276,4	1,9072
91,5	0,9864	292,5	2,0111
101,4	1,0279	323,7	2,2396
112,9	1,0630	339,5	2,3668
124,8	1,1231	355,9	2,5102
135,9	1,1735	382,1	2,6857
146,2	1,2145	397,3	2,7381
156,5	1,2624	406,2	2,7665
165,7	1,3027	421,5	2,8144
170,9	1,3269	438,5	2,8602
183,8	1,3934	445,1	2,8854
193,0	1,4339	456,5	2,9210

Al tubo de vidrio que liga el aparato con la máquina neumática, está unido mediante una bifurcación un manómetro de mercurio de aire libre, la diferencia de altura de cuyas ramas se medía con un catetómetro; esta medida nos da la diferencia de presión entre el aparato y el aire ambiente, y como el barómetro del laboratorio nos indica la del segundo, se obtiene por simple diferencia la buscada.

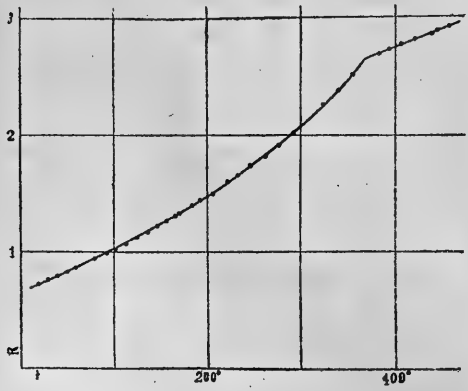


Fig. 13

El campo del condensador central, magnitud que con la presión constituyen las variables independientes de uno de los fenómenos que nos hemos propuesto estudiar, ha de conocerse con la mayor precisión compatible con la disposición empleada. Dicho campo se deduce de la distancia entre las armaduras A y B, que ya hemos visto cómo se midió,

y de la diferencia de potenciales entre ellas, determinada utilizando un electrómetro de cuadrantes M_2, del tipo Dolezalek, pues como existen resistencias altas en serie, es imposible medirla con un voltímetro ordinario. La aguja, que es de cartón recubierto de papel de estaño, está suspendida por una cinta de bronce fosforado de 0,08 mm. de ancho, 0,004 mm. de espesor y 6 cm. de largo. El montaje empleado, según indica el esquema, es el idiostático, desviándose, por tanto, la aguja proporcionalmente al cuadrado de los potenciales. Para obtener la constante de proporcionalidad hicimos varias determinaciones de la desviación con diferentes potenciales conocidos, con los resultados que se consignan en el cuadro siguiente, donde V se expresa en volts., D en mm. de la escala, y

$$K = \frac{V}{\sqrt{D}}.$$

$V = 5{,}9,\ 13{,}8,\ 20{,}0,\ 25{,}9,\ 33{,}9,\ 40{,}0;$

$\sqrt{D} = 2{,}83,\ 6{,}53,\ 9{,}49,\ 12{,}25,\ 15{,}90,\ 18{,}79;$

$K = 2{,}09,\ 2{,}11,\ 2{,}11,\ 2{,}11,\ 2{,}13,\ 2{,}13.$

De donde se puede tomar $K = 2{,}11$ con un error de 1 por 100.

El haz de rayos X que ioniza el gas en el condensador secundario AC procede de un tubo Coolidge, cuyo cátodo se pone incandescente mediante una corriente que mide un amperímetro y regula el reostato R_2. El campo acelerador de los electrones se establece con auxilio de una bobina de Rumkorf, cuyo primario se alimenta con una batería de acumuladores de 40 volts, intercalando el reostato R_3 y un interruptor rotatorio de mercurio del tipo Newton-Wright. En el secundario de la bobina se intercala un miliamperímetro, la constancia de cuyas lecturas, juntamente con las del amperímetro en el circuito del cátodo, aseguran la regularidad de funcionamiento del tubo. Éste va encerrado en una caja de plomo que no tiene más abertura que la situada frente a la cubierta de la caja que encierra el condensador de medida, por donde sale el haz de rayos destinado a la ionización del gas.

Para determinar la carga que recibe el platillo D, se le une con un par de cuadrantes de un electrómetro sensible por un hilo aislado en el eje de un tubo metálico ligado a tierra, destinado a protegerlo de las perturbaciones exteriores. El electrómetro M_1 a su vez se encuentra protegido por una caja metálica, en cuyo interior se encuentra la llave S, que aísla o conecta con tierra al sistema formado por el platillo D y un par de

cuadrantes. El electrómetro es también Dolezalek, con aguja de aluminio suspendida por un hilo de cuarzo de 0,002 a 0,003 mm. de diámetro y 5 mm. de longitud, que hicimos conductor sumergiéndolo en una solución saturada de cloruro cálcico. El potencial de la aguja es de 26 v., en cuyas condiciones la sensibilidad, determinada estableciendo entre los cuadrantes una diferencia de potencial de 0,05 volts, es de 1.500 mm. por volt para una escala situada a un metro de distancia del aparato.

En vez de medir la carga que recibe D por la desviación del electrómetro, empleamos el método del potenciómetro que elimina prácticamente el efecto de las pérdidas del electrómetro y conexiones. Con este fin el hilo de conexión de D y M_1 se puso en comunicación con la armadura interior de un condensador cilíndrico, F, cuya otra armadura va unida a un pocillo de mercurio, N, que desliza sobre un hilo de constantan de un metro de longitud y 0,2 mm. de diámetro. Este hilo forma parte de un circuito en el que existen uno o dos acumuladores, según los casos, y una resistencia adicional de 10 ohms. De este modo se puede comunicar a la armadura exterior del condensador una carga igual y de signo contrario a la recibida por D, con lo cual el electrómetro permanece en el cero.

Antes de hacer las medidas correspondientes a una determinación, empezábamos llenando la caja que encierra el condensador con aire perfectamente puro y seco. A este efecto se hacía el vacío en el aparato hasta un mm. de presión, dejando luego entrar el aire con lentitud, por un tubo soldado en el de conexión de dicha caja a la máquina neumática, a través de un sistema formado por un frasco lavador que contiene sosa con el objeto de retener el carbónico, y un conjunto de dos pares de tubos de cloruro cálcico y anhidrido fosfórico destinados a desecar. Esta operación se repetía varias veces durante dos o tres días para asegurarnos de la sequedad del aire.

Lleno el aparato de aire a la presión deseada, disponíamos los conmutadores de todas las baterías en forma conveniente y empezábamos haciendo una determinación del campo E_2, de la presión y de la temperatura. Si, por ejemplo, se trata de operar con los iones positivos, colocamos los conmutadores, P, de modo que los campos E_1 y E_3 se dirijan hacia abajo, y que el E_2 sea mayor cuando tiene dirección opuesta que cuando tenga la misma que los anteriores, y además que al mover el pocillo N desde el cero de la escala reciba la armadura exterior del condensador F una carga negativa. Para que en el momento de la determinación sea uniforme la velocidad del conmutador, se empieza por establecer el contacto $_1$ (que pone en marcha el motor), e inmediatamente los I_2, I_3 e I_4, que

cierran los diferentes circuitos necesarios para que funcione el tubo de rayos X.

Colocando el contacto N del puente en el cero de la escala, se establece la corriente en el circuito potenciométrico por medio del interruptor I_5, y así estamos en condiciones de empezar a medir la carga recibida por D, para lo cual basta levantar la llave S. Simultáneamente se hace una lectura en el contador de segundos, O, que determina el instante inicial del intervalo de tiempo durante el cual D recibe las cargas de los iones, intervalo T fijado previamente (nunca ha excedido de sesenta segundos), y al final del cual se abre el interruptor I_4 para que el tubo de rayos X deje de funcionar y no se engendren nuevos iones. Al medio del intervalo T se hace funcionar el cronógrafo, utilizando los interruptores I_6 e I_7 para medir la velocidad del conmutador del campo E_2, y durante todo él se procura mantener el electrómetro en el cero de la escala moviendo el pocillo N. La lectura en el hilo para su posición final nos da una magnitud proporcional a la carga que ha recibido D, y la traducción de la cinta del cronógrafo el tiempo, t, correspondiente a cada contacto del conmutador. Para terminar volvemos a hacer una medida de E_2, la presión y la temperatura para tomar los valores medios, y quitando todos los contactos hechos estamos en condiciones de volver a operar.

Así se hacen varias medidas de la carga que recibe el platillo D, para diferentes valores de t (basta variar la resistencia R_1) y conservando constante el intervalo T, de modo que por extrapolación podamos ver qué valor corresponde a t cuando aquella carga sea nula, y obtener así el tiempo que los iones emplean en recorrer la distancia AB, ya conocida, del cual se deduce fácilmente la velocidad.

Se supone implícitamente en el precedente razonamiento que al condensador central no llegan más iones que los que atraviesan el enrejado del platillo A; pero como en la práctica los rayos secundarios creados por los rayos X penetran hasta aquel condensador y en él ionizan directamente el gas, es necesario hacer la corrección correspondiente a este efecto.

Supongamos E_1 de signo contrario a E_3; entonces, como los iones que atraviesan A no pueden atravesar B, todos los que llegan a D proceden de esta ionización secundaria de AB. Designando por q el número de iones creados por unidad de volumen y v su velocidad bajo el campo E_2, el número que llega a B durante el tiempo t en que la acción de E_2 tiene la misma dirección que E_3 es

$$q\, s\, v\, t,$$

siendo s el área del enrejado; y la carga recibida por D

$$q\,s\,e\,v\,t.$$

Pero como no determinamos la carga que recibe en el intervalo de un contacto, sino que operamos durante un tiempo T, habrá que multiplicar aún por el número de veces que E_2 ha tenido la misma dirección que E_3; es decir, por $\frac{T}{2t}$, y por tanto la carga medida será

$$Q_1 = \frac{q\,s\,e\,v\,T}{2}$$

esto es, una cantidad constante, independiente de la velocidad del conmutador.

Si ahora invertimos E_1, a la carga anterior se sumará la debida a los iones del condensador AC, que designando por q' su densidad cúbica será

$$q'\,s\,e\,v\left(t-\frac{d}{v}\right)\frac{T}{2t}$$

siendo d la distancia AB. Así en este caso la carga total se expresará por

$$Q_2 = Q_1 + \frac{q'\,s\,e\,v\,T}{2}\left(1-\frac{d}{v\,t}\right)$$

Tomando como abscisas Q y como ordenadas t, la primera ecuación representa una recta paralela al eje de las ordenadas, y la segunda una hipérbola de asíntotas paralelas a los ejes, correspondiendo el punto de intersección a la ecuación de condición

$$1-\frac{d}{v\,t}=o$$

de donde $t=\frac{d}{v}$ que es el tiempo buscado.

A continuación, y por vía de ejemplo, consigno el conjunto de los datos que sirven de base al cálculo de cada observación. En el cuadro, R_1 y R_2 son las resistencias del termómetro de níquel que nos permite obtener, por medio de la figura 13, las temperaturas, y N números proporcionales a la carga recogida por D (los números precedidos por puntos correspon-

den a la recta de corrección). Las demás letras tienen la significación ya explicada.

Iones negativos:

$E_2 = 23{,}7$ v. $R_1 = 0{,}7090$ $p_1 = 24{,}8$ mm.
$\tau_1 = 14°0$ C.
$E_2 = 24{,}0$ v. $R_2 = 0{,}7170$ $p_2 = 25{,}0$ mm.
$\tau_2 = 16°0$ C.
$E_2 = 23{,}8_5$ v. $T = 288°0$ ab. $p = 24{,}9$ mm.

N.....	61 .23	58 .22,5	33	56 .21	51	41
$t.10^2$...	6,80	5,78	2,75	4,67	3,98	3,31

Estos números dan la gráfica de la figura 14, en donde el punto de intersección corresponde a

$$t = 1{,}80 \cdot 10^{-2} \text{ seg.}$$

y por tanto,

$$v = \frac{d}{t} = 389 \text{ cm./seg.} \quad X = \frac{E_2}{d} = 3{,}40 \text{ v./cm.} \quad u = \frac{v}{X} = 114{,}5 \text{ cm./seg.}$$

$$U = \frac{up}{760} = 3{,}74 \text{ cm./seg.} \quad \frac{X}{p} = 0{,}137$$

Para obtener la velocidad a la temperatura de 20° C. nos valemos de la ley

$$\frac{v}{T} = \text{Const.}$$

resultando

$$v_{20°} = 396 \text{ cm./seg.}$$

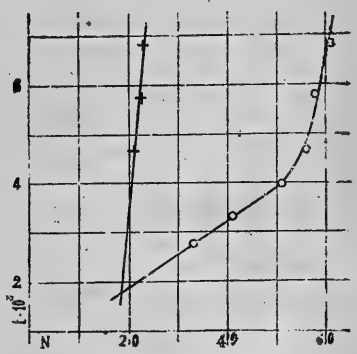


FIG. 14

De la figura 14 resulta que, tanto la recta de corrección como las asíntotas de la curva, difieren por su posición de lo previsto por la teoría elemental que hemos desarrollado, puesto que están ligeramente inclinadas en vez de ser paralelas a los ejes. La explicación de esto puede hallarse en el paso al condensador AB, por efecto de difusión, de iones de signo contrario a aquellos sobre los cuales se desea operar y que atraviesan el enrejado A.

RESULTADOS

Aplicando el método anteriormente descrito empezamos determinando la movilidad a altas presiones, y nos encontramos con la sorpresa de que su valor era bastante superior a los de los demás investigadores, según se puede observar en los ejemplos que siguen, y que hemos tomado entre las varias determinaciones hechas. (Las movilidades están referidas a 20°0 C.)

p mm.	T gr. ab.	$t+$ seg.	$t-$ seg.	X+ v./cm.	X− v./cm.	U+ cm./seg.	U− cm./seg.
708,2	291,0	0,257	0,214	13,9	14,1	1,83	2,17
699,1	292,5	0,250	0,210	14,4	14,6	1,78	2,10
595,0	290,7	0,217	0,182	13,9	14,1	1,83	2,14

Estos resultados nos hicieron pensar en la conveniencia de estudiar el método de medida para ver la influencia que puedan tener en la movilidad las intensidades de los campos E_1 y E_3.

A este efecto, conservando constante E_3 (E_3=10 v.), hicimos decrecer el campo superior, llegando a los siguientes resultados, medias de varias medidas a 300 mm. de presion y temperatura de 20°0 C.

E_1	U+	U−
20	1,84	2,08
10	»	2,10
2	1,83	2,09
1,5	1,79	2,12
1,33	»	2,03
1,25	1,86	2,14
1,20	1,82	2,00
$1,12_5$	»	1,97
1,0	1,76	1,89
0,5	1,76	1,88
0,4	1,64	»
0,3	1,66	1,86
0,25	1,58	1,93
0,20	1,59	1,92
$0,12_5$	1,52	»

Si se observa la figura 15, construída con estos números, se ve que en los iones positivos empieza la movilidad a decrecer a partir de E_1=0,6 v., sin llegar a una nueva región de constancia, y en cambio en los negativos tiene lugar ese decrecimiento para E_1=1,35 v., conservando, a partir de E_1=1 v., un nuevo valor constante.

Si nos fijamos en los valores límites de las curvas se obtiene

$$U_+ = 1{,}47 \text{ cm./seg.}, \qquad U_- = 1{,}90 \text{ cm./seg.},$$

que están comprendidos en los del cuadro general dado anteriormente.

Este fenómeno se puede explicar por la corriente gaseosa que se forma al ponerse en movimiento, bajo la acción de un campo, los iones de ambos signos, pues aun los que se dirigen hacia arriba encuentran la parte central de C y determinan un graduante de presión hacia abajo que engendrará una corriente gaseosa en dicho sentido. También se podrá explicar por una deformación del campo E_2 debida a la acción de E_1; pero tal interpretación no parece admisible, puesto que el campo E_3 debiera tener la misma influencia, y en una determinación hecha para $E_3 = 1{,}0$ v., siendo $E_1 = 10$ v., obtuve los resultados

$U_+ = 1{,}77$ cm./seg.,

$U_- = 2{,}07$ cm./seg.,

que son los mismos valores que cuando $E_3 = 10$ v. No seguí disminuyendo E_3 porque la carga recibida por el platillo D era muy pequeña y no se podía medir.

FIG. 15.

Con objeto de ver si esta influencia variaba con la presión, la estudié a 35 mm. en los iones positivos, encontrando

$$E_1 = 2{,}0;\ 1{,}0;\ 0{,}5;\ 0{,}4;\ 0{,}3;\ 0{,}25;\ 0{,}20;\ 0{,}12_5;$$

$$U_+ = 1{,}75;\ 1{,}75;\ 1{,}80;\ 1{,}72;\ 1{,}67;\ 1{,}62;\ 1{,}60;\ 1{,}59;$$

números representados en la figura 15 por el símbolo Δ. Aunque según la figura existe una pequeña desviación no debe tenerse en cuenta, ya que los resultados dados para p=300 mm. son valores medios de varias determinaciones, y en cambio éstos no lo son.

Si admitimos, como es lógico, que en los iones negativos ocurra lo mismo que en los positivos, se deduce que este fenómeno no depende de la presión, por lo menos en los límites estudiados.

De aquí se deduce que en el método en cuestión se debe operar con un campo E_1 lo más pequeño posible; pero como entonces aumentan las dificultades para trabajar, y ya conocemos la magnitud de la influencia, hemos seguido empleando el campo E_1=10 v., cuidando de reducir, por simple proporción, los valores encontrados a aquellos correspondientes a un valor de E_1 igual a 0 volt.

Los experimentos así realizados conducen a los resultados siguientes:

p mm.	T gr. ab.	t_+ seg.	t_- seg.	X+ v./cm.	X− v./cm.	U+ cm./seg.	U− cm./seg.
760,1	290,2	»	0,293	»	11,3	»	1,94
708,2	291,0	0,257	0,214	13,9	14,1	1,49	1,96
705,7	292,7	0,200	0,169	19,1	18,9	1,39	1,84
702,9	292,5	0,291	0,235	13,4	13,7	1,36	1,83
699,1	292,5	0,250	0,210	14,4	14,6	1,45	1,90
600,9	290,6	0,280	0,240	11,3	11,0	1,43	1,90
599,8	292,5	0,237	0,174	12,6	13,9	1,50	2,00
595,0	290,7	0,217	0,182	13,9	14,1	1,49	1,94
591,6	292,1	»	0,178	»	14,1	»	1,97
501,7	294,0	0,190	0,164	14,1	13,0	1,40	1,95
499,0	293,5	0,233	0,188	11,6	11,7	1,38	1,90
492,5	294,0	0,198	»	13,4	»	1,39	»
489,9	290,8	0,190	0,145	13,4	13,9	1,45	2,03
400,9	294,0	0,156	0,120	13,8	14,0	1,39	1,97
399,9	291,2	0,150	0,118	14,0	14,1	1,43	2,01
399,4	288,7	0,178	0,150	11,4	11,3	1,50	1,97
303,4	292,2	0,136	0,104	11,6	11,6	1,43	2,09
301,5	291,2	0,123	»	12,7	»	1,45	»
299,8	287,2	0,130	»	11,2	»	1,57	»
202,9	289,3	0,090	0,079	11,3	11,2	1,51	1,94
202,1	288,1	0,0420	0,0355	24,0	24,0	1,53	2,00
102,5	289,1	0,0485	0,0385	11,8	11,6	1,38	1,93
102,5	289,2	»	0,0200	»	23,4	»	1,85
51,1	290,5	0,0200	»	12,2	»	1,58	»
50,1	287,1	0,0206	0,0182	11,9	11,8	1,55	1,94
35,0	290,5	0,0160	»	11,4	»	1,45	»
24,2	285,7	0,0116	»	11,8	»	1,47	»

Si de este cuadro deducimos los valores de $\frac{X}{p}$ y v, en ambas clases de iones se llega a los siguientes resultados medios:

$\frac{X}{p}$	v_+	$\frac{X}{p}$	v_-
0,0198	21,8	0,0149	21,8
0,0264	28,7	0,0203	30,0
0,0364	40,3	0,0267	38,9
0,0402	44,2	0,0317	49,6
0,0556	64,0	0,0383	61,0
0,115	120,4	0,0553	81,2
0,119	138,0	0,110	167,0
0,237	281,0	0,119	180,5
0,326	357,0	0,179	252,0
0,487	550,0	0,228	321,0
		0,236	345,0

que, traducidos gráficamente, dan lugar a las dos rectas de la figura 16, correspondiendo las cruces a los iones negativos, y los triángulos a los positivos.

De las dos rectas se deduce para valores de las movilidades a 20º0 C. las números

$U_+ = 1{,}47$ cm./seg.

$U_- = 1{,}89$ cm./seg.

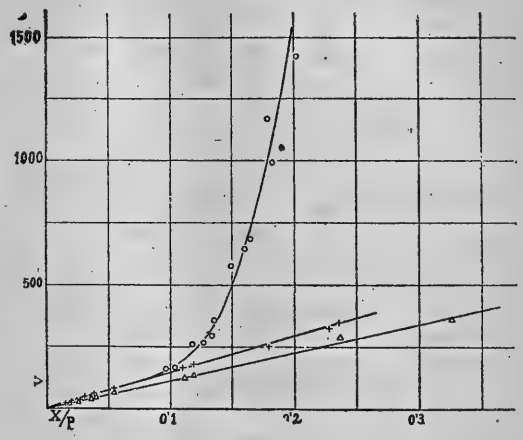


Fig. 16

Al medir con los iones negativos para $p = 24{,}2$ milímetros y $X = 11{,}8$, noté que la movilidad era tan grande que el método y mis aparatos no me permitían obtener su valor, y, por tanto, había llegado a la región de anormalidad del ión.

Entonces empecé a trabajar con el ión negativo a valores bajos de $\frac{X}{p}$ conservando p=25 mm., y llegué a los siguientes resultados:

$\frac{X}{p}$	v_-	$\frac{X}{p}$	v_-
0,097	160	0,149	578
0,104	163	0,160	643
0,118	257	0,165	683
0,127	264	0,178	1166
0,134	292	0,183	992
0,136	358	0,202	1422

que corresponden a los puntos designados con el círculo en la figura 16. Así nos encontramos con una curva que, coincidiendo primero con la recta de los iones negativos, asciende en seguida más rápidamente.

Para interpretar los resultados obtenidos, comencemos por el estudio de la curva que nos sirve para cada determinación. Si los iones que existen en el gas tienen, de acuerdo con la hipótesis de Rutherford, una constitución que está variando continuamente, esta curva (fig. 14) debe ser continua; pero si, como piensa Wellisch, en el gas existen simultáneamente sólo iones monomoleculares y electrones libres, deberá presentar una discontinuidad en el punto correspondiente al tiempo necesario para que desaparezcan todos los últimos, puesto que su velocidad es mucho mayor

que la de los iones. Entre nuestras medidas hay unas, realizadas a presiones altas, en que seguramente sólo existen iones normales; pero al bajar mucho la presión hemos encontrado velocidades que de un modo evidente corresponden a electrones libres; luego para presiones intermedias, de ser exacta la hipótesis de Wellisch, debieran existir ambas clases de transportadores, y las respectivas curvas habrían mostrado la discontinuidad a que hemos hecho referencia. Sin embargo, no existe entre nuestros resultados un solo ejemplo de nada que pueda parecerse a una marcha de este género, por lo cual nos creemos autorizados para negar la hipótesis en cuestión.

Atendiendo a los resultados generales, condensados en la figura 16, respecto a la velocidad en relación con la razón $\frac{X}{p}$, se observa que para los iones positivos la velocidad es una función lineal de $\frac{X}{p}$, de acuerdo con lo obtenido por todos los investigadores (exceptuando Tood). Los resultados referentes a los iones negativos no se pueden condensar en una ley tan sencilla: por una parte, en los límites de campo empleados, la velocidad es una función lineal de $\frac{X}{p}$ para presiones superiores a 50 mm.; pero en cuanto descendemos a los 25 mm. nos encontramos con una curva de variación de forma análoga a la obtenida por Townsend y sus discípulos.

Es de notar que, aunque la curva es análoga a la de Lattey, en magnitud existe una gran diferencia; esto puede tener su explicación en que el campo que él emplease en el condensador superior fuese muy grande; pero los datos que da no nos permiten deducir nada.

De lo anterior resulta que, en los límites de campo empleados, nuestros resultados se encuentran de acuerdo con los obtenidos por Ratner siguiendo un método indirecto, y, por tanto, con la hipótesis del «ión polimolecular», aunque, en contra de lo que dice Townsend, la velocidad de los iones negativos no es una función sólo de $\frac{X}{p}$.

CONCLUSIONES

1. Estudiando el método del campo alterno de Rutherford, modificado por Franck y Lattey, hemos llegado a las consecuencias siguientes: el campo del condensador superior influye en la velocidad de los iones en el

condensador central. Esta influencia desaparece para los iones negativos con un campo inferior a 1 volt.-cm. Para tener la velocidad de los iones positivos es necesario hacer varias determinaciones con campos decrecientes, y deducir su verdadero valor por extrapolación hasta campo nulo. La presión no parece influir en este fenómeno.

2. A 20° C. las movilidades de ambas clases de iones son:

$$U_+ = 1{,}47 \text{ cm./seg. y } U_- = 1{,}89 \text{ cm./seg.}$$

3. En los iones positivos la velocidad es una función lineal de $\frac{X}{p}$, por lo menos hasta $p = 24$ mm. y $\frac{X}{p} = 0{,}5$.

4. A ninguna presión hemos encontrado más de una clase de iones en cuanto se refiere a la constitución.

5. Hasta presiones de 50 mm. y valores de $\frac{X}{p}$ inferiores a 0,25, hemos encontrado que la velocidad de los iones negativos es una función lineal de $\frac{X}{p}$. A la presión de 25 mm. hemos obtenido una función más complicada. Resultados que están de acuerdo con los obtenidos por Ratner siguiendo un método indirecto.

Para terminar, he de expresar mi agradecimiento al Laboratorio de Investigaciones Físicas por las facilidades que en él he encontrado durante el curso de este trabajo; así como al Laboratorio de Automática, que dirige el señor Torres Quevedo, en cuyas talleres fueron cuidadosamente construídos los aparatos de las figuras 8.ª y 10, esenciales en nuestras medidas.

Madrid. *Laboratorio de Investigaciones Físicas.*

BIBLIOGRAFÍA

1 J. J. Thomson y E. Rutherford.—*Phil. Mag. 42*, 392, 1896.—*Ions 2*, 765, 1905.
2 E. Rutherford.—*Phil. Mag. 44*, 422, 1897.—*Ions 2*, 619, 1905.
3 C. D. Child.—*Phys. Rev. 12*, 65, 1901.
4 E. Rutherford.—*Phys. Rev. 13*, 321, 1901.
5 J. Zeleny.—*Phil. Mag. 46*, 120, 1898.
6 J. Zeleny.—*Phil. Trans. A. 195*, 193, 1900.—*Ions 2*, 1117, 1905.
7 J. J. Thomson.—*Phil. Mag. 47*, 253, 1899.—*Ions 2*, 837, 1905.
8 J. Zeleny.—*Phil. Mag. 46*, 47, 1898.
9 C. D. Child.—*Phys. Rev. 6*, 285, 1898.
10 H. Buisson.—*C. R. 127*, 224, 1898.—*Ions 1*, 94, 1905.

11 A.-P. Chattock.—*Phil. Mag. 48*, 401, 1899.—*Ions 1*, 97, 1905.
12 J. S. Townsend y H. T. Tizard.—*Proc. Roy. Soc. A. 87*, 357, 1912.
13 E. Rutherford.—*Proc. Cambr. Phil. Soc. 9*, 401, 1898.—*Ions 2*, 667, 1905.
14 J. Franck,—*Ann. d. Phys. 21*, 972, 1906.
15 R. T. Lattey.—*Proc. Roy. Soc. A. 84*, 173, 1910.
16 P. Langevin.—*Thèse*, 1902.—*Ann. d. Chim. Phys. 28*, 495, 1903.
17 J. Franck y R. Pohl.—*Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9*, 69, 1907.
18 P. Phillips.—*Proc. Roy. Soc. A. 78*, 167, 1907.
19 A. Blanc.—*J. de Phys. 7*, 825, 1908.
20 E. M. Wellisch.—*Trans. Roy. Soc. A. 209*, 249, 1909.
21 A. F. Kovarik.—*Phys. Rev. 30*, 415, 1910.
22 W. Tood.—*Le Radium 8*, 113, 1911.
23 H. A. Erikson.—*Phys. Rev. 6*, 345, 1915.
24 L. B. Loeb.—*Phys. Rev. 8*, 633, 1916.
25 Kia-Lok Yen.—*Phys. Rev. 11*, 337, 1918.
26 J. Franck y R. Pohl.—*Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9*, 194, 1907.
27 Chattock, Walker y Dixon.—*Phil. Mag. 1*, 79, 1901.
28 R. T. Lattey y H. T. Tizard.—*Proc. Roy. Soc. A. 86*, 349, 1912.
29 J. Franck.—*Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 12*, 613, 1910.
30 W. B. Haines.—*Phil. Mag. 30*, 503, 1915.
31 J. Franck.—*Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 12*, 291, 1910.
32 Kia-Lok Yen.—*Proc. Nat. Acad. Sci. 4*, 106, 1918.
33 K. Przibram.—*Wien. Berichte II a. 117*, 665, 1908.
34 K. Przibram.—*Wien. Berichte II a. 118*, 331, 1909.
35 K. Przibram.—*Wien. Berichte II a. 118*, 1419, 1909.
36 J. S. Townsend.—*Phil. Trans. A. 195*, 259, 1900.
37 W. Sutherland.—*Phil. Mag. 18*, 341, 1909.
38 J. S. Townsend.—*Electricity in gases*. Oxford, 1915.
39 P. Lenard.—*Ann. d. Phys. 3*, 313, 1900.
40 J. J. Thomson.—*Proc. Cambr. Phil. Soc. 15*, 375, 1910.
41 W. Kaufmann.—*Physik. Z. 1*, 22, 1899.
42 P. Langevin.—*Ann. d. Chim. Phys. 8*, 245, 1905.
43 M. Reinganum.—*Physik. Z. 12*, 575, 1911.
44 E. Rutherford.—*Phil. Mag, 2*, 219, 1901.
45 E. M. Wellisch.—*Proc. Roy. Soc. A. 82*, 500, 1909.
46 K. Przibram.—*Physik. Z. 13*, 545, 1912.
47 J. Franck.—*Jahrb. d. Rad. u. Elec. 9*, 235, 1912.
48 G. W. Tood.—*Phil. Mag. 22*, 791, 1911.
49 G. W. Tood.—*Phil. Mag. 25*, 163, 1913.
50 E. M. Wellisch.—*Am. J. Sci. 39*, 583, 1915.
51 E. J. Moore.—*Phys. Rev. 34*, 81, 1912.
52 J. S. Townsend.—*Proc. Roy. Soc. A. 81*, 464, 1908.
53 J. S. Townsend.—*Proc. Roy. Soc. A. 85*, 25, 1911.
54 J. S. Townsend y H. T. Tizard.—*Proc. Roy. Soc. A. 88*, 336, 1913.
55 E. M. Wellisch.—*Phil. Mag. 34*, 33, 1917.—*Am. J. Sci. 44*, 1, 1917.
56 W. B. Haines.—*Phil. Mag. 31*, 339, 1916.
57 J. J. Thomson.—*Phil. Mag. 30*, 321, 1915.
58 S. Ratner.—*Phil. Mag. 32*, 441, 1916.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

		Páginas
I.	Isotermas de gases monoatómicos y de sus mezclas binarias.—Isotermas del neo entre + 20° C. y — 217° C., por *C. A. Crommelin, J. Palacios y H. Kamerlingh Onnes*	9
II.	Estudio histórico, crítico y experimental sobre la constitución del agua oxigenada y sus derivados, por *Antonio Ríus y Miró*	30
III.	Velocidad de los iones gaseosos, por *Juan Cabrera Felipe*	64

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas.**

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XVIII: 3.º DE LA 2.ª SERIE

NÚMEROS 4, 5 Y 6: OCTUBRE, NOVIEMBRE Y DICIEMBRE DE 1919

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE CHAMBERÍ
1920

Suplemento segundo a la bibliografía crítica malacológica publicada en el tomo XV de las Memorias de la Real Academia de Ciencias, de Madrid,

por

J. G. Hidalgo

ADAMS (H. C.)

Beautiful shells. 12.°, 156 págs., 8 láms. en color y figuras en el texto. London. Sin fecha.

Este libro contiene generalidades sobre moluscos y las conchas de especies de varios géneros, de las cuales se figuran en color algunas muy conocidas por su forma o sus colores, como la *Scalaria pretiosa*, la *Mitra episcopalis*, el *Hippopus maculatus*, la *Ovula ovum*, etc. Unas figuras son buenas, como las de las especies anteriores, y otras defectuosas en el dibujo o en el color. En el texto hay bastantes figuras en negro, algunas buenas, otras incorrectas.

AGUILAR-AMAT (B.)

Observacions malacologiques. Algunos moluscos de Montesquieu. 8.°, 4 págs. Barcelona, 1918.

Enumera 23 especies de moluscos terrestres ya conocidos y que ha encontrado en dicha localidad, indicando los sitios en que los ha recogido.

ANNANDALE (N.) y KEMP (S.)

Fauna of the chilka Lake. Mollusca Gastropoda and Lamellibranchiata. 4.°, 42 págs., 3 láms. y 6 figs. en negro. Calcutta, 1916.

En esta publicación dan noticia los autores de las particularidades que presenta el lago Chilka y de las variaciones de su salinidad, de la mayor o menor abundancia de ejemplares de las espe-

cies de moluscos que en él viven y variaciones de la concha de algunas de ellas, como las *Modiola undulata* y *striatula*, que figuran muy bien en dos láminas que acompañan al texto.

Al principio de su escrito hay la lista de las especies halladas, con el sitio del lago y el peso específico del agua en que vive cada una, y además la citación de otros países donde se han encontrado varias de ellas.

Se ocupan también de la distribución geográfica y biológica de algunas especies, y terminan con la enumeración de todas, dando descripción en varias y después un apéndice bibliográfico.

En otras dos láminas, además de las que representan las *Modiola*, hay buenas figuras de la *Ostrea virginiana*, del *Arca granosa* y de los *Solen Fonesi*, *Annandalei* y *Kempi*.

BARTSCH (P.)

Pirates of the deep. Stories of the squid and Octopus. 8.°, 29 págs., 19 láms. y 9 figs. en el texto, en el *Annual Report of the Smithsonian Institution*. Washington, 1917.

Es una curiosa Memoria acerca de varias especies de Cefalopodos fósiles y vivientes, con figuras que representan las conchas de unos y otros, variables según los géneros, y los animales de los géneros *Octopus*, *Argonauta*, *Loligo*, etc. Están también figuradas las mandíbulas y ventosas de algunas especies. Las figuras son excelentes. En la lámina 8.ª está representado el aparato que emplean los filipinos para apoderarse de ejemplares del *Nautilus Pompilius*, y en la 9.ª una copia de la pintura que hay en la capilla de Santo Tomás, en Saint-Malo (Francia), en la que se ve un enorme pulpo con los tentáculos arrollados a los palos de un buque.

Two new land shells of the Epiphragmophora Traskii group. 8.°, 2 págs. y 1 lám. en negro. Washington, 1918.

Las dos nuevas subespecies que describe y figura del grupo citado en el título, las designa con los nombres de *Cuyamacensis* e *Isidroensis*. Las descripciones son minuciosas y las figuras buenas.

New marine shells from Panamá. 8.°, 5 págs. y 1 lám. en negro. Washington, 1918.

Las especies de moluscos que describe y figura de dicha localidad son *Cylichnella Zeteki*, *Odostomia Zeteki*, *Heliacus Pa-*

namensis, Discopsis Panamensis y *Argentea*. Las descripciones son minuciosas y las figuras muy buenas; pero con un aumento considerable, puesto que la bonita especie *Heliacus Panamensis*, de unos cuatro milímetros en su mayor diámetro, tiene 50 en la figura que le representa.

New land shells from the Philippine islands. 8.°, 7 págs., 3 láms. en negro. Washington, 1919.

Bartsch da a conocer en este escrito nuevas subespecies de conchas terrestres de dichas islas, ya conocidas con los nombres de *Cochlostyla lignaria*, *Luzonica*, *Schadenbergi* y *Leptopoma Maubanense*.

Las descripciones son muy minuciosas, como también la de la *Chlorœa Gmeliniana* de Pfeiffer y de la nueva especie *Cochlostyla Domingoi* Bartsch.

Las figuras de las tres láminas son muy buenas.

BOETTGER (C. R.)

Die Veranderlichkeit der schale von Iberus gualterianus L. 8.°, 5 págs. y 8 láms. en negro. Frankfurt, 1918.

Con el nombre de *Iberus gualterianus* el autor da 81 buenas figuras de diversos ejemplares, a los que agrega los nombres de *alonensis* Fer., *intermedius* Boettger, *Laurenti* Bourguignat, *umbilicatus* Kobelt, *campesinus* Ezquerra, *lorcana* Rossmassler, *pseudo campesina* Kobelt, *loxana* Rossmassler, *globulosa* Boettger y *carthaginiensis* Rossmassler.

Así como varios autores han considerado como especies distintas las variedades de una sola, el autor ha caído en el exceso contrario, dando como pertenecientes a la *Helix. Gualteriana* de Linné especies bien distintas de ésta, como puede ver cualquiera con el examen de sus figuras.

BOFILL (B.) y HAAS (F.)

Nova exploració malacologica en la conca del Alt Llobregat efectuada por D. Josep Maluquer. 8.°, 3 págs. Barcelona, 1919.

Es una lista de especies de moluscos terrestres recogidas: 27 en Sallent, 7 en Viladomiu y 14 en Gironella. Todas son especies ya descritas por los autores y que viven en otros muchos puntos.

Bofill (A.), Haas (F.) y Aguilar-Amat (J. B.)

Fauna malacologica del Pirineu Català. Estudi sobre la fauna malacologica de la Vall de l'Essera. 8.°, 102 págs., 4 láminas en negro y carta geográfica.

No se proponen los autores en su trabajo aumentar lo que ya se conocía de los moluscos del valle del Essera, sino hacer un estudio crítico de todo lo ya publicado referen te a su fauna malacológica, empezando por recoger los ejemplares de las localidades más inferiores del valle y subiendo hasta la formación geológica de la localidad, para observar cómo en muchos casos se va pasando insensiblemente de una forma extrema de molusco a otras (a las que se han dado diferentes nombres específicos), y suprimiendo así muchos de éstos con que se designan variaciones más o menos apreciables.

Los autores dan después los nombres de los exploradores, que han sido Bourguignat, Gourdon, Bofill, Fagot, Navás, Haas, Westerlund y Germain (citando 13 escritos suyos), todos ellos siempre dispuestos a publicar como especies nuevas las variaciones de moluscos muy conocidos.

Sigue luego el catálogo de 60 especies, con el nombre, cita de algún autor y las localidades.

En muchas de las especies dan cuenta de los colores, tamaño y escultura de los ejemplares hallados, llegando en su noticia acerca de la *Pupa goniostoma* a consignar que han recogido 1.209 ejemplares en 24 localidades, teniendo la paciencia de medir la longitud de todos ellos, que ha sido de 7 milímetros en los más pequeños y de 13,5 en los mayores, y el diámetro 2 milímetros en los más pequeños y 3,5 en los mayores.

En las demás especies de *Pupa* indican también las dimensiones, y en unas pocas especies de otros géneros.

Enumeran después las especies halladas en cada localidad del valle, como también las encontradas entre localidad y localidad.

Las localidades citadas son 26, y las señaladas entre dos localidades, 34. Termina el trabajo con el mismo catálogo de los moluscos en alemán, un índice de las especies citadas y cuatro láminas en fototipia de especies ya conocidas. El libro está bien impreso, y es de admirar la paciencia que han tenido los autores para recoger las especies, indicar su tamaño y señalar las variaciones de color en los ejemplares. Es de sentir que no hayan explorado alguna otra

región de España menos conocida, y cuya fauna no tenga semejanza con la de los Pirineos y Francia, como sucede con la de Cataluña.

BOSCÁ (A.)

Fauna valenciana. 4.°, 131 págs. y numerosas figuras en el texto. Barcelona, 1916.

En este interesante y útil libro de propaganda científica, el joven autor del mismo, catedrático de Historia Natural en un Instituto de España, y muy aficionado a los estudios zoológicos, ha reunido los datos publicados por diferentes autores, los de su señor padre y los suyos propios acerca de la región de Valencia en España y de los seres animales que en ella viven, ordenándolos metódicamente y citando todas las personas que han contribuído al conocimiento de la fauna valenciana. Dicha fauna es muy abundante en especies animales por las condiciones especiales del terreno, de la temperatura, la vegetación, la proximidad al mar, etc., por lo cual son en gran número las especies animales que allí viven, y el autor da cuenta de ellas ordenándolas por los grupos zoológicos conocidos, con multitud de noticias acerca de los sitios donde se encuentran, sus costumbres, su rareza o abundancia, sus nombres vulgares y su mayor o menor utilidad para el hombre. Hay, además, 125 figuras intercaladas en el texto que representan algunas de las especies de cada grupo, y, además, en todos éstos listas de las especies hasta ahora citadas de la región valenciana.

Uno de los capítulos más interesantes del libro es la descripción de dicha región y de sus zonas biológicas, que el autor ha recorrido y estudiado por sí mismo.

Como en una de las páginas de su libro dice Fauna valenciana *(en resumen)*, tiene, sin duda, el proyecto de hacer otra edición más completa y acabada, y por si esto sucede deberá revisar con cuidado los nombres científicos de las especies que cita en las listas de los grupos zoológicos, porque hay en ellos numerosas erratas de imprenta que no han sido corregidas por el encargado de la revisión.

DALL (W. H.)

Descriptions of new species of mollusks of the family Turritidæ from the West coast of America and adjacent regions. 8.°, 86 págs. y 24 láms. en negro. Washington, 1919.

En este trabajo el autor describe unas 200 especies de moluscos de la familia *Turritidæ*, de las cuales la mayor parte se dan como nuevas y se incluyen en los géneros *Turricula*, *Cymatosyrinx*, *Leucosyrinx, Elaeocyma*, *Clathrodrillia* y otros varios, o sea, en totalidad, 23. Muchas de ellas son de pequeño tamaño, y sólo un corto número tienen de 20 a 50 milímetros en su mayor dimensión. Se han recogido en la costa Oeste de los Estados Unidos, de California y del Sur de América, como también en las islas Galápagos y Panamá. Las descripciones que da el autor son muy buenas, como también las figuras de todas las especies, aumentadas considerablemente de tamaño.

Descriptions of new species of Chitons from the Pacific co ast of America. 8.°, 18 págs. Washington, 1919.

El autor da minuciosas descripciones de varias especies nuevas de *Chitonidos* de la costa americana del Pacífico, que son: 4 *Lepidopleurus*, 2 *Nuttalina,* 14 *Ischnochiton*, 1 *Chætopleura*, 5 *Callistochiton,* 4 *Mopalia*, 1 *Acantochiona* y 2 *Tonicia.*

Menciona los sitios donde se han recogido, y hace algunas observaciones acerca del *Ischnochiton Cooperi de Carpenter.*

Description of new species of mollusca from the North Pacific Ocean in the collection of the United States National Museum. 8.°, 79 págs. Washington, 1919.

En este trabajo el autor describe más de 200 nuevas especies de moluscos marinos recogidos en el Norte del Océano Pacífico y pertenecientes a cerca de un centenar de géneros distintos. Las descripciones son muy minuciosas y completas, y en ellas se indica el tamaño de los ejemplares, los sitios donde se han recogido, la profundidad a que se han hallado, etc.

DOELLO JURADO (M.)

Algunos moluscos utilizados por los indígenas antiguos de la Argentina. 4.°, 7 págs y 2 figuras en negro. Buenos Aires, 1919.

Da la descripción de cinco especies de moluscos ya conocidas que han sido encontradas en sepulturas indígenas de la República Argentina. *(Mytilus chorus, Pecten purpuratus*, *Concholepas Peruvianus, Turritella cingulata* y una especie de *Diplodon.)* También menciona la *Littorina Peruviana*, de la cual da dos figuras.

Nota sobre dos Mycetopoda del Río de la Plata. 8.°, 8 páginas. Buenos Aires, 1915.

En este escrito da el autor noticias sobre el animal y la concha del género *Mycetopus*, mencionando a continuación el *Mycetopus* o *Mycetopoda legumen* de Martens, con minuciosa descripción del animal y de la concha, condiciones en que vive, localidades donde se ha encontrado y dimensión de los ejemplares.

Se ocupa después del *Mycetopus Orbignyi* de Ihering, y de una manera tan completa como la verificada en la especie anterior.

Comunicaciones malacológicas. 8.°, 15 págs. y 2 figuras en negro. Buenos Aires, 1917.

Esta publicación comprende cuatro artículos titulados: *Moluscos hallados en un cementerio indígena de la isla de Martín García; Monocondylæa Orbignyana*, nueva especie; Notas sobre *Acanthina calcar* Martyn, y Nota sobre *Turritella americana* (Bravard).

En el primer artículo menciona dos especies de *Ampullaria*, de las que se han hallado restos en dicho cementerio, y a continuación enumera muchas localidades en que se encontró viviente una de ellas, la *Ampullaria megastoma* de Sowerby, y, además, una especie marina, el *Urosalpinx Rushi* de Pilsbry, con la espira rota en todos los ejemplares, sin duda para engarzarlos y hacer collares los indígenas.

En el segundo artículo da una extensa descripción de la nueva especie *Monocondylæa Orbignyana*, que vive en el río Paraná, desde la villa del mismo nombre hasta Rosario de Santa Fe.

El artículo tercero contiene una minuciosa relación de los nombres que ha recibido la *Acanthina calcar* de Martyn, de las variaciones de su concha y las localidades donde vive, con tres buenas figuras: una de la variedad *crassilabrum*, y dos de la variedad *imbricata*.

En el cuarto artículo se ocupa extensamente de la especie denominada *Turritella americana* Bravard, establecida sólo por los moldes externos é internos de la concha de un molusco fósil.

Nota sobre el animal de la Ampullaria megastoma. 8.°, 2 páginas.

Una nueva variedad del Potamopyrgus Scottii Pilsbry, var. delticola. 8.°, 2 págs.

Sobre la presencia de la Tellina giber Ihering en Mar del Plata. 8 °, 1 pág.

Da noticias sobre los caracteres de estas tres especies, y las localidades donde se han encontrado, en la Revista titulada *Physis.* Buenos Aires, 1916 y 1917

Nota preliminar sobre la presencia de algunas especies de la fauna magallánica frente a Mar del Plata. 8.°, 7 págs. Buenos Aires, 1918.

Las especies de moluscos que cita como halladas en dicha región son cuatro, ya conocidas, y otras dos de las que no da nombre específico. A continuación relata los moluscos citados por Strebel, y que fueron recogidos en la expedición sueca del *Antartic* a las órdenes de Nordenskiold.

Dos nuevas especies de moluscos marinos. 8.°, 15 págs. y 10 figuras en el texto. Buenos Aires, 1918.

Describe de una manera extensa y completa dos nuevos moluscos marinos: la *Philine Gouldi* de las Orcadas del Sur, y el *Pecten Patriæ* del Mar del Plata.

ELLIOT (C.)

Fauna of the Chilka Lake. Mollusca Nudibranchiata. 4.°. 3 págs. y 1 fig. en negro. Calcutta, 1916.

Da extensa descripción de dos moluscos Nudibranquios del lago Chilka con los nombres de *Cuthona henrici* (el cual figura) y *Elysia Chilkensis.*

GHOSH (M.)

Fauna of the Chilka Lake. Anatomy of the Solen. 4.°, 8 páginas y 3 figuras en negro. Calcutta, 1916.

Da extensa descripción anatómica (con 4 figuras) de un *Solen* del lado Chilka, muy afine al *Solen Fonesi* de Dunker.

GODVIN AUSTEN (H. H.)

Land and freshwater mollusca of India. Suplemento a la *Conchologia indica* de Theobald y Hanley. 4.°, 62 láminas en color y en negro. London, 1882 a 1887.

Las láminas son muy buenas, y en ellas están figuradas las conchas, animales y detalles anatómicos de especies de moluscos terrestres de la India, con una hoja impresa adjunta en que consta el

nombre específico de los moluscos, la localidad donde se han encontrado y la explicación de los detalles anatómicos.

Al final hay el índice general, por orden alfabético, de los nombres genéricos y específicos de las especies contenidas en el atlas, y el de cada lámina en particular.

HAAS (F.)

Moluscos terrestres y fluviales de la provincia de Tarragona (en Cataluña). 8.°, 3 págs. Barcelona, 1918.

Menciona siete localidades de dicha provincia en que ha encontrado 57 especies de moluscos terrestres y fluviales ya conocidas desde hace tiempo, porque se han citado por los autores como vivientes a uno y otro lado de los Pirineos.

El autor sustituye en la mayor parte de ellas el nombre genérico con que eran conocidas desde muy antiguo, por otros nombres genéricos inventados por personas poco conocedoras de la variabilidad de muchas especies, y que les proporcionaba el medio de figurar como inteligentes entre individuos poco versados en los estudios de Historia Natural.

HEDLEY (C.)

A Review of the Australian tun shells. 4.°, 8 págs. y 6 láms. en negro. Sydney, 1919.

El autor menciona de Australia diez especies del género *Dolium*, sustituyendo este nombre, dado por Lamarck, por el de *Tonna*, propuesto por Brunnich en 1722. Dos de las especies se dan como nuevas con los nombres de *cerivisina* y *tetracotula*, con su correspondiente descripción. En todas las restantes hay cita de autores, observaciones y las localidades donde se han encontrado. Las figuras son buenas.

Adoptar nombres hallados en antiguos escritos sin mérito científico, sólo por la fecha anterior de publicación, en vez de otros más modernos debidos a naturalistas de los más notables, que los consignan en sus importantes obras, es un procedimiento que no debe imitarse en lo sucesivo (1).

(1) Un artículo de Dollfus trata más extensamente de este punto en las páginas 241 a 247 del tomo 64 del *Journal de Conchyliologie* de París, 1919.

IHERING (HERMANN.)

Las especies de Ampullaria de la Argentina. 4.°, 22 págs., 2 figs. en el texto y 2 láms. Buenos Aires, 1919.

En este escrito se ocupa Ihering de indicar los lugares en que se encuentran en la República Argentina trece especies de Ampullarias, de las cuales publica dos como nuevas: *Ampullaria americanista* y *consolatrix*, dando su descripción y dos figuras de la primera. A continuación sigue un trabajo minucioso con multitud de noticias sobre la distribución geográfica de las *Ampullarias* y otros animales fluviales en la América del Sur, en el cual se revela la gran suma de datos que ha reunido el autor en su estudio sobre las faunas malacológicas fluviales de esa región del globo. Las dos láminas indican la distribución geográfica en la América del Sur, de un pez y tres *Ampullarias*.

KEW (H. W.)

The dispersal of shells. 8.°, 305 págs. y 6 figs. en el texto, London, 1893.

En esta obra refiere el autor los medios que tienen para su dispersión los moluscos terrestres, provistos o no de concha; los fluviales univalvos y bivalvos, y los verificados por el hombre, con citación de multitud de hechos comprobados, que ha tenido la paciencia de reunir y que constan en las obras de muchos naturalistas.

La dispersión de especies verificadas por el hombre de unos países a otros, generalmente se ha verificado con los vegetales, entre los que iban moluscos que se utilizan como alimento, o tierras en que viven dichos seres.

Este curioso libro revela la paciencia que ha tenido su autor para revisar muchas obras científicas y sacar de ellas la multitud de citas de especies de moluscos que se encuentran hoy día en sitios que no son el de su primitivo origen.

Las figuras del texto muestran cómo se ha verificado la dispersión de pequeñas bivalvas fluviales por medio de las patas de insectos y batracios.

El último capítulo de la obra menciona los moluscos terrestres y fluviales que se han introducido en las islas Británicas por intermedio del hombre.

Es un libro de lectura útil y agradable para los que se dediquen al estudio de la Malacología.

(E.) Lamy.

Revision des Astartidæ vivants du Museum d'Histoire Naturelle de París. 8.°, 50 págs. y 6 figs. en el texto. París, 1919. Esta monografía es un trabajo muy bien hecho por el autor.

Da los caracteres del género y figura las charnelas de tres especies: *Astarte sulcata*, *borealis* y *triangularis*. Enumera siete secciones en dicho género con las particularidades que las distinguen, y, después, gran número de especies que se han considerado equivocadamente como de dicho género, citando los autores en que figuran con otras denominaciones. Menciona a continuación once especies de *Astarte*, dando descripción de las mismas, de sus variedades, de los mares donde se han encontrado, y una extensa y completísima mención de todos los autores en que hay descripciones y figuras de las mismas.

Maluquer (J.)

Molluscos recollits en Asturias. 10 págs. en 8.° Barcelona. 1918.

Este escrito consta de dos listas: en la primera los Sres. Bofill y Haas enumeran los moluscos terrestres que han sido citados de Asturias en cuarenta y cinco publicaciones, trabajo que les ha sido fácil, puesto que hace unos diez años yo había publicado esos datos en el tomo 2.° de mis obras malacológicas, al consignar las especies de moluscos que cada autor mencionaba de diversas localidades de España.

En la segunda lista se dan los nombres y localidades de veintinueve especies de moluscos terrestres que recogió por sí mismo el Sr. Maluquer en Asturias, que, con las conocidas de antes, suman un total de cincuenta y ocho especies hasta ahora citadas de la fauna asturiana.

Mansell Pleydell (J. C.)

The Mollusca of Dorsetshire. 8.°, 110 págs. y carta geográfica. Dorchester, 1898.

Es un catálogo de los moluscos terrestres, fluviales y marinos y también de los Braquiopodos de dicha región, ordenados por la clasificación del Manual de Conchyliologie de Fischer.

En las especies hay cita de figuras de algún autor, las localidades donde se han recogido, la estación, y a veces sus caracteres o breves observaciones.

Es un trabajo bien ordenado y esmeradamente impreso.

MAY (W. L.)

A revised census of the mollusca and brachiopoda in the table cape reds. 8.°, 17 págs. en los Papers and Proceedings of the Royal Society of Tasmania. Tasmanien Museum, 1919.

Es una lista de doscientas cuarenta y nueve especies de moluscos, con cita de varios autores.

ODHNER (N. H.)

Results of Dr. E. Miobergs Swedish scientific expeditions to Australia 1910-1913, *Mollusca*. Folio, 115 págs., 3 láms. en negro y figuras en el texto. Stockholm, 1917.

Esta publicación es un interesante catálogo de los moluscos recogidos en Australia durante las expediciones científicas, suecas, hechas por el Dr. Mjobergs. Comprende gran número de especies marinas, bastantes terrestres y algunas fluviales.

No se da cuenta de ellas de una manera semejante: en unas consta el nombre, el autor y la dimensión; en otras se cita alguna figura y el sitio donde se han recogido, y en muchas se mencionan otros mares donde se han hallado, descripción más o menos extensa de los ejemplares, y figuras de muchos de ellos. Las figuras intercaladas en el texto son anatómicas: representan radulas, órganos genitales, sistema nervioso, etc., etc.

Las de las láminas conchas de moluscos marinos univalvos y bivalvos y de moluscos terrestres, todas de una perfección admirable.

OLIVER (W. R. B.)

The mollusca of the Kermadec islands. 8.°, 60 págs. y 4 láms. en negro. Wellington, 1915.

El autor enumera, de las islas Kermadec, doscientas sesenta y una especies de moluscos, de las cuales tres son fósiles. En todas menciona el sitio donde se han encontrado; en muchas ya conocidas cita uno o dos autores, y en las que publica como nuevas da descripción muy minuciosa y, además, las figura en sus láminas.

Los nombres genéricos de muchas especies no son los admitidos generalmente, sino varios de los creados posteriormente por autores que los han establecido, teniendo en cuenta caracteres de poco valor y que sólo deben servir para diferenciar las especies.

Las figuras de las láminas son buenas.

Termina el trabajo con la cita de veintiocho escritos publicados por diferentes autores acerca de los moluscos de dicha región.

PALLARY (P.)

Helicidées nouvelles du Maroc. 2.ª parte. 8.°, 19 págs. y 2 láms. en negro. París, 1919.

Este segundo artículo sobre los Helix nuevos de Marruecos contiene las descripciones y localidades de una especie de *Tingitana*, otra de *Archelix*, doce de *Xerophila* y dos variedades de otros géneros, todas bien descritas, con citación de los sitios donde se han hallado y buenas figuras en las dos láminas que acompañan al texto.

De una de las especies, la *Xerophila Bruneti*, dice el autor que presenta semejanza con nuestra *Helix Cantabrica* de Asturias, pero indica a continuación los caracteres que las diferencian.

PILSBRY (H. A.)

The Nautilus. 8.°, vol. 32, núms. 1, 2 y 3. Philadelphia, 1918 y 1919, 108 págs., 7 láms. en negro y 1 retrato.

En estos tres números hay cuarenta artículos de diversos autores, de mayor o menor extensión, con noticias sobre algunos géneros y especies de moluscos, descripción de especies y variedades nuevas, un relato por Ferris de una excursión en las sierras y el desierto, descripción de nuevas variedades de moluscos de Filipinas, por Bartsch y por Beckerell, y otra de las conchas de las islas Angel y Tiburón, en California, por Oldroid.

Hay también noticias acerca de los moluscos de Wioming, por Henderson; lista de moluscos de la isla Forrester en el Alaska, mención de formas de *Cœcum*, de Nueva Inglaterra, por Morse, y de algunos moluscos marinos de las cercanías de Nueva York, por Jacot.

Las láminas en negro son buenas; una representa vista de la Sierra, otra la nidificación en la *Gillia* y en la *Amnicola*, y las restantes, varias de las nuevas especies descritas de *Cœcum*, *Pla-*

norbis, *Nenia*, etc. La última es el retrato de Daniels. Hay tambien noticias biográficas y de nuevas publicaciones.

Vol. 32, núm. 4, 8.°, 36 págs. y 3 láms. en negro. Philadelphia, 1919.

Este fascículo contiene un artículo de Walker sobre algunas especies filipinas del género *Vivipara*, con minuciosas descripciones, observaciones, localidades donde viven, y buenas figuras en dos láminas en negro.

Bryan describe a continuación una forma del *Tapes Philippinarum*, y Bartsch, una nueva subespecie de *Epiphragmophora* de California, con el nombre de *tudiculata*.

Otro minucioso trabajo de Withaker sobre el *Planorbis campanulatus* de Quebec, va acompañado de una bonita lámina con treinta y dos figuras que representan las variaciones de la concha de dicha especie. Termina el núm. 4 de 1919 con una lista de las conchas terrestres de Monroe en el Connecticut, con alguna observación por Jacot, algunos comentarios de Henderson acerca de la obra de Daniels, y observaciones de Frierson acerca de la identidad del *Unio fasciata* de Rafinesque, y el *luteolus* de Lamarck.

Vol. 33, núm. 1, 8.°, 36 págs., con el retrato de Smith, una lámina en negro y tres grabados en el texto. Philadelphia, 1919.

Contiene varios artículos sobre moluscos debidos a los autores siguientes: Clapp. Nuevas conchas terrestres de Alabama-Dall. Nueva *Ampullaria*-Baker. Nueva *Physa* de New York-Hinkley, Moluscos del Illinois-Vanatta, Conchas terrestres del Sur de la Florida-Pilsbry. Nuevas conchas terrestres de la Expedición Hinkley-Willett, Moluscos de la isla Forester en el Alaska y Clapp. Nueva *Camœna* de Filipinas.

La lámina tiene 12 buenas figuras en negro de la nueva *Camœna Forbesi* de Clapp.

Vol. 33, núm. 2, 8.°, 36 págs., 1919.

En este fascículo hay un artículo de Johson, en que describe y da noticias de las *Fasciolaria* del Sudeste de los Estados Unidos; otro de Berry con descripción y figuras de tres nuevas especies alpinas de *Vertigo* de California; publicación por Pilsbry de una nueva *Clausilia* de China y una nueva *Micrarionta* de California; una memoria de Orcutt acerca de las conchas de Jolla en California, y un artículo de Vanatta con la lista de los moluscos terrestres hallados en laurel springs, en Nueva Jersey, y diversas notas sobre algunas especies de moluscos debidas a otros autores.

Marine mollusks of Hawaii, 8.°, 24 págs. con figuras en el texto y 2 lams. en negro. Philadelphia, 1917.

El autor describe diferentes especies de moluscos de dicha localidad pertenecientes a los géneros *Phasianella*, *Alcyna*, *Pupa*, *Acteocina*, *Atys*, *Haminea*, *Melanella*, *Mucronalia*, *Scalenostoma*, *Subularia* y *Eulima*.

Publica como nuevas casi todas las subespecies y especies y las figura muy bien en el texto y en las dos láminas que le acompañan.

Idem (fascículos 4 a 7), 8.°, 28 págs., 3 láms. en negro y 34 figuras intercaladas en el texto. Philadelphia, 1918.

Esta adición a los moluscos de Hawai comprende la descripción de especies de *Eulimidæ*, *Pyramidellidæ*, *Ostræidæ* y *Strombus*, *Phasianella*, *Neritina*, *Tellina* y *Codakia*; en total 45 especies. Todas están bien descritas, con cita de autores, y localidades donde se han encontrado. Las 34 figuras en negro dadas por el autor en el texto, y las 20 de las láminas, son muy buenas.

PILSBRY (H. A.)

Manual of Conchology. Parte 99, 8.°, 80 págs. y 8 láms. en color. Philadelphia, 1919.

En dicha entrega continúa el autor describiendo especies del género *Vertigo* (de América, del Japón, del Este de Asia, de Europa y del Norte de Africa), y después enumera las especies del mismo género halladas en los terrenos terciarios, parte de las cuales las incluye en otros géneros denominados *Ptychalœa*, *Glandicula*, *Enneopupa*, *Pseudelix*, *Carychiopsis* y *Staurodon*. Las descripciones son minuciosas, y hay cita de muchos autores y localidades.

Las figuras de las especies son muy buenas, pero están representadas con un aumento considerable.

PILSBRY (H. A.) Y FERRIS (J. H.)

Mollusca of the Southwestern States, 8.°, 53 págs. y 5 láminas en negro.

Extensa Memoria en que los autores dan cuenta de todos los moluscos terrestres hallados en dicha región. Se indican minuciosamente las localidades, se describen muy bien las especies que se describen como nuevas y las muchas variedades a que se da nombre después del específico.

Son en gran número y muy buenas las figuras intercaladas en el texto, generalmente con mucho aumento, lo mismo que las de las láminas. Son preciosas las figuras de las láminas 5, 6 y 7, hechas sobre fondo negro.

REAGAN (B.)

Archœological notes on Western Washington and adjacent British Columbia, 8.°, 31 págs. y 4 láminas en negro de conchas de moluscos. Philadelphia, 1917.

El texto de esta publicación se refiere a lo que indica su título, pero en las láminas se figuran especies de moluscos vivientes hallados en la localidad denominada La Push. Washington. Son especies marinas ya conocidas y publicadas en diferentes obras. Las figuras son buenas.

SAMPSON (F. A.)

A preliminary list of the mollusca of Missouri (exclusive of the Unionidœ), 8.°, 42 págs., St. Louis, 1913.

El autor da noticias de los naturalistas que han recogido moluscos en el territorio del Missouri, y después el catálogo sistemático de las especies. Estas son en número de 132, de las cuales una mitad son fluviales y otras tantas terrestres, predominando en éstas el género *Polygyra*, del cual menciona unas 30 especies. En todas se da el nombre (sin citación de obras) y las localidades, que son numerosas en muchas de ellas. En un corto número hay observaciones.

SOWERBY (G. B.)

Popular British Conchology, 8.°, 304 págs. y 20 láminas en color. London, 1854.

Contiene esta obra descripciones bien hechas y buenas figuras en color de las especies de moluscos marinos, terrestres y fluviales conocidos en aquella época en las islas Británicas.

No hay cita de autores, de figuras de otras obras, ni de las localidades en que fueron halladas las especies.

STEP (E.)

Shell Life. British Mollusca, 8.°, 412 págs., 32 láms. en negro y multitud de figuras intercaladas en el texto. London, 1901.

Este bonito libro contiene una minuciosa descripción de los mo-

luscos marinos, fluviales y terrestres de las islas Británicas, precedido de 20 capítulos, conteniendo los primeros generalidades acerca de dichos seres y los restantes las diversas agrupaciones de los mismos hechas por el autor. A esto sigue la indicación de la página en que se halla cada lámina y lo que en ellas está representado, y después una larga lista de las especies figuradas en el texto, con la página en que cada una puede ser examinada por el lector. Al lado de las figuras se da el nombre latino de la especie, una minuciosa y extensa descripción de la misma y la localidad donde vive. Es un libro muy bien hecho, con excelentes figuras, bien editado y muy a propósito para iniciar la afición al estudio científico de los moluscos en las islas Británicas.

Termina la obra con una lista de todas las especies con arreglo a una clasificación científica y un índice de los nombres vulgares ingleses.

THIELE (J.)

Revision des Systems der Chitonen, 4.°, 70 págs. y 6 láms. en negro, con su explicación. Stuttgart, 1909.

En esta obra hay en las primeras páginas una lista de 125 especies de Chitonidos con las denominaciones que han recibido de diversos naturalistas, y en el resto del trabajo muy extensas y minuciosas descripciones de especies nuevas o de otras ya conocidas. El atlas es bueno y en él hay buenas figuras, no de la forma general de las especies, sino de partes de las mismas, especialmente de las valvas de sus conchas.

Grupos elementales de transformaciones puntuales, biunívocas y conformes en el plano

por

Cecilio Jiménez Rueda

Este trabajo es un capítulo de un libro sobre *Problemas Geométricos*, en preparación.

1. Dados dos conjuntos de elementos, o de entes geométricos o analíticos, como puntos, rectas, planos, ángulos, vectores, números, etc., todo acto de la mente, o toda ley o artificio por virtud del cual se pasa de uno o varios entes del primer conjunto a uno o varios del segundo, se llama *una operación*.

Esta operación, cuando se aplica a todos los elementos, transforma el primer conjunto en el segundo; y así concebida constituye lo que se llama una *transformación*. Simultáneamente considerados cada elemento y su transformado forman los dos conjuntos una *correspondencia*.

La adición, sustracción y multiplicación de números enteros transforma cada dos números de la serie natural en *otro* de la misma serie o conjunto. La *simetría* en el plano respecto de un eje, transforma cada punto del plano en otro punto del mismo. Un *giro* de 60° alrededor de un punto P del plano transforma cada punto de éste en otro del mismo plano, etc.

Transformar una figura es, pues, construir otra que se deduce de ella por una misma *operación* efectuada sobre todos sus elementos. La transformación de todos los elementos de un conjunto, v. gr., de todos los puntos de un plano, es también una *operación* en el sentido más amplio de la palabra. Las operaciones se suelen designar con letras mayúsculas, v. gr., la operación P, la operación Q, que es como si dijéramos la traslación P, el giro Q o bien la semejanza P, la homotecia Q.

Las operaciones por las que un punto se transforma en otro punto se llaman *puntuales*; aquellas en que un elemento A de una figura se transforma en un solo elemento A′ de la transformada, y en que esta operación es invertible, se llaman *biunívocas*. En cuanto vamos a exponer en este

trabajo nos referiremos siempre a transformaciones u operaciones *puntuales* y *biunívocas*, aunque algunas de las proposiciones puedan tener aplicación a más amplias transformaciones.

2. En este terreno, por aplicar a un elemento A la operación P entenderemos hallar su transformado A′ mediante dicha operación; y se indicará en forma de producto de este modo: $A \cdot P = A'$.

También deberemos considerar transformaciones resultantes de aplicar a unos elementos y a sus transformados sucesivamente varias transformaciones.

Sean, para fijar las ideas, P, Q, R, transformaciones cualesquiera u operaciones puntuales sobre un plano, y F una figura cualquiera de este plano. Supongamos que P transforma F en F′; que Q transforma F′ en F″, y que R transforma F″ en F‴: se llama *producto* de las tres operaciones P, Q, R, la transformación que cambia F en F‴, y se designa por PQR; colocando los símbolos de las operaciones en el mismo orden, de izquierda a derecha, en que se suponen efectuadas.

Cuando se transforma cada ente de un conjunto en sí mismo; es decir, cuando no se transforma, como por un giro de 360° de un plano alrededor de una perpendicular al mismo, o por un giro de 0°; o como por el producto de tres simetrías planas: dos alrededor de ejes perpendiculares y la tercera respecto de su punto de intersección; la operación que tal hecho realiza se llama la *operación idéntica* o *identidad*, y se la representa por 1.

3. En los productos de operaciones se verifica la ley *asociativa*. En efecto, los productos

$$PQR = P(QR) = (PQ)R$$

son equivalentes; porque si P transforma F en F′, Q transforma F′ en F″, y R transforma F″ en F‴; si además (QR) transforma F′ en F‴, y si (PQ) transforma F en F‴; al mismo resultado se llega operando sobre F por P, luego por Q y finalmente por R, que operando por P y luego por (QR), y que operando primero por (PQ) y luego por R.

En los productos de operaciones no se verifica en general la ley *conmutativa*. En efecto: sea P una rotación alrededor del centro C, de un ángulo de 90°, y Q una traslación de vector a_α. La P transforma el punto A en A′, y la Q, A′ en A″. La Q transforma A en A_1, y la P, A_1 en A_2. Construyendo la figura se ve, sin trabajo, que A″ es distinto de A_2. En cambio, supongamos que P es una traslación de vector a_α y Q otra traslación de vector b_β, y que P transforma un punto A en A′, y Q el A′ en A″; por otra parte, si Q transforma A en A_1 y P, A_1 en A_2, los puntos A″ y

A_2 son uno mismo; pues ambos son el extremo opuesto a A de la diagonal del paralelogramo

$$AA'A''A_1 = AA_1A_2A'.$$

Resulta, por consiguiente, que la ley conmutativa de la multiplicación de operaciones unas veces se verifica y otras no. Las operaciones en que tal ley se verifica se llaman *permutables*; aquellas en que no se verifica, *no permutables*. En estas últimas hay que tener cuidado con el orden de sucesión de las operaciones; de lo contrario, los resultados pueden no ser comparables.

4. Se llama segunda, tercera, cuarta, etc., potencia de una operación P al resultado de aplicar dicha operación a los elementos de un conjunto, y a los de cada transformación sucesivamente dos, tres, cuatro, etc., veces; y se expresan por P^2 P^3 P^4... P^n.

La operación que deshace lo hecho por otra operación P; es decir, que vuelve los entes del conjunto resultante de P otra vez a su ser y estado primitivo, se llama operación inversa de P y se representa por P^{-1}; puesto que por definición es

$$P \times P^{-1} = 1,$$

será

$$P^{-1} \times P^1 = 1.$$

El producto, pues, de toda operación por su operación inversa es siempre permutable. Son *inversos* dos giros alrededor de un mismo centro C, el uno de α grados y el otro de $(360 - \alpha)$, ambos del mismo sentido; o bien uno de α grados y otro de $-\alpha$ grados, esto es, iguales y de sentido contrario. De ambos modos

$$P \times P^{-1} = P^{-1} \times P = 1.$$

La identidad u operación idéntica es permutable con cualquiera operación, lo cual es evidente, y se puede escribir

$$1 \times P = P \times 1 = P.$$

El producto de dos potencias de una operación es una potencia de la misma cuyo exponente es la suma de los exponentes. Esto es una consecuencia de la ley asociativa. Según esto, la operación idéntica puede representarse también por P^0. La potencia de otra potencia de una operación es una potencia de la misma, cuyo exponente es el producto de los

exponentes. Y la inversa de una potencia de P es la potencia del mismo grado negativa:

$$(P^n)^{-1} = P^{-n},$$

ya que los productos de P^n por ambos símbolos conducen a la identidad.

5. Si P y Q son dos operaciones, la operación

$$Q^{-1}PQ = P'$$

se llama la *transformada de P, mediante Q*. Y se verifica que siempre que sean P y Q permutables, P' es igual a P y recíprocamente.

En efecio: si

$$PQ = QP,$$

será

$$Q^{-1}(PQ) = Q^{-1}(QP) = Q^{-1}Q \,.\, P = P,$$

o bien

$$P' = Q^{-1}PQ = P.$$

Recíprocamente si

$$P = P',$$

se tendrá, según la definición de P',

$$P = Q^{-1}P \,.\, Q;$$

y como la definición de identidad equivale a

$$Q^{-1}Q = 1,$$

multiplicando el primer miembro de ésta por P y el segundo por su igual $Q^{-1}PQ$, se tendrá

$$Q^{-1}QP = 1 \,.\, Q^{-1}PQ = Q^{-1}PQ.$$

De donde

$$QP = PQ.$$

Si P y Q son dos operaciones cualesquiera, y la operación P transforma el elemento a en a', y la Q muda los a y a' en a_1 y a_1' la operación $Q^{-1}PQ$ muda a_1 en a_1'. En efecto, por definición es:

$$a' = a \,.\, P, \qquad a_1 = a \,.\, Q \qquad \text{y} \qquad a_1' = a' \,.\, Q.$$

Poniendo en la última de estas igualdades en vez de a' su expresión dada por la primera, se tendrá

$$a_1' = aP \cdot Q;$$

multiplicando la segunda por Q^{-1} sale

$$a_1 Q^{-1} = a,$$

y sustituyendo este valor de a en la anterior, se tiene por último:

$$a_1' = a_1 Q^{-1} P Q.$$

Como comprobación supongamos que la operación P sea una traslación de vector m_a y que la Q sea una rotación de 60° alrededor de un punto C. La traslación lleva el punto a a a', y la rotación lleva a a a_1 y a' a a_1'. Operando la rotación inversa Q^{-1} sobre a_1 viene éste a a; éste mediante P viene a a' y éste mediante Q viene a a_1'.

Supongamos ahora que P sea la rotación anterior y Q la traslación; y que P lleve b a b', y la traslación lleve b a b_1 y b' a b_1'. Operando la traslación inversa Q^{-1} sobre b_1 este punto regresará a b; el giro P llevará b a b' y la traslación directa Q llevará b' a b_1'; en todos los casos será, pues,

$$a_1 = a_1' Q^{-1} P Q.$$

6. Se llama *grupo* a un conjunto de operaciones, entre las cuales se halle la identidad, tales que el producto de dos cualesquiera de ellas equivalga a una operación del mismo conjunto. Todas las rotaciones posibles alrededor de un eje forman un grupo. Todas las traslaciones posibles en un plano forman otro grupo, etc.

Un grupo se llama *finito* cuando contiene un número finito de operaciones, e infinito cuando las contiene en número infinito. *Orden* de un grupo finito es el número de las operaciones en él contenidas entre las que se cuente la operación idéntica. Un *subgrupo* es un grupo contenido en otro, v. gr.: de todas las operaciones consistentes en *movimientos sobre un plano,* los giros forman un subgrupo.

7. *Teorema 1.°*—Todas las operaciones que son permutables con una dada Q constituyen un grupo. Sean P P_1 P_2 P_3... operaciones todas permutables con Q, esto es, tales que:

$$PQ = QP, \quad P_1 Q = QP_1, \quad P_2 Q = QP_2, \quad P_3 Q = QP_3, \text{ etc.}$$

De aquí y de la propiedad asociativa de la multiplicación de operaciones se sigue

$$(PP_1)Q = P(P_1Q) = P(QP_1) = (PQ)P_1 = (QP)P_1 = Q(PP_1),$$

$$(P_2P_3)Q = P_2(P_3Q) = P_2(QP_3) = (P_2Q)P_3 = (QP_2)P_3 = Q(P_2P_3).$$

Luego los productos (PP_1) (P_2P_3), etc., son también permutables con Q, y como lo es la operación idéntica, ésta pertenece al conjunto y éste constituye un grupo.

8. *Teorema 2.°*—Todas las operaciones comunes a dos grupos diferentes constituyen un grupo. Porque si P y P′ pertenecen a la vez a los grupos G_1 y G_2, también su producto pertenece a los dos grupos, así como la operación idéntica, por la definición de grupo.

9. *Teorema 3.°*—Si para una cierta operación P, hay una potencia P^α que es la identidad, hay otras muchas potencias de P que son también a identidad. Todas aquellas cuyos exponentes son múltiplos de α. Porque siendo

$$P^{3\alpha} = (P^\alpha) \times (P^\alpha) \times (P^\alpha)$$

y siendo

$$P^\alpha = 1,$$

será

$$(P^\alpha)(P^\alpha)(P^\alpha) = 1 \times 1 \times 1 = 1.$$

10. *Teorema 4.°*—Puede ocurrir, según esto mismo, que alguna potencia de P de exponente menor que α sea también la identidad; pero en este caso el menor exponente n, distinto de cero, capaz de hacer a

$$P^n = 1$$

es un divisor exacto de α. Porque si α no fuera igual a kn, sería

$$\alpha = kn + r,$$

y se verificaría que

$$1 = P^\alpha = P^{kn+r} = P^{kn} \times P^r;$$

y como

$$P^{kn} = (P^n)^k = 1;$$

será

$$P^r = 1;$$

y como r es menor que n, y este es el mínimo que hace

$$P^n = 1,$$

tiene que ser

$$r = 0.$$

El menor exponente n de P, para el cual es P^n la identidad, se llama *orden* de la operación P, que no debe confundirse con el orden del grupo.

11. Si P es una operación del orden n y Q una cualquiera no permutable con P, la transformada de P mediante Q es también del orden n. En efecto:

$$(Q^{-1}PQ)^n = Q^{-1}PQ \cdot Q^{-1}PQ \cdot Q^{-1}PQ \ldots Q^{-1}PQ = Q^{-1}P^nQ = (Q^{-1}P^n)Q =$$
$$= (Q^{-1} \times 1)Q = Q^{-1}Q = 1,$$

y no puede haber ningún número r menor que n que haga

$$(Q^{-1}PQ)^r = 1,$$

porque si, siendo $r < n$, fuera

$$(Q^{-1}PQ)^r = 1,$$

se tendría como antes

$$Q^{-1}P^rQ = 1;$$

y como es siempre

$$Q^{-1}Q = 1,$$

y dos cosas iguales a 1, iguales entre sí, sería

$$Q^{-1}P^rQ = Q^{-1}Q.$$

De donde

$$P^rQ = Q,$$

y por tanto

$$P^r = 1;$$

lo cual no puede ser, porque entonces sería r el orden de P y no n, contra el supuesto.

12. Si P es una operación del orden n, todo número α para el cual sea

$$P^\alpha = 1$$

es un múltiplo de n; esta es la misma verdad contenida en el teorema 4.°

13. Si P es una operación del orden n, su inversa P^{-1} es también del orden n. En efecto: siendo

$$P^n = 1,$$

será

$$P \cdot P^{n-1} = 1;$$

y como

$$PP^{-1} = 1,$$

será

$$PP^{n-1} = PP^{-1},$$

y por tanto

$$P^{n-1} = P^{-1}.$$

Elevando a n esta última igualdad invertida se tendrá:

$$(P^{-1})^n = [P^{(n-1)}]^n = (P^n)^{(n-1)} = 1^{(n-1)} = 1.$$

Y si se toma un número $r < n$ se tendría análogamente:

$$(P^{-1})^r = [P^{(n-1)}]^r = P^{r(n-1)}.$$

Para que esta potencia de P fuera 1, tendría que ser

$$r(n-1) = kn, \qquad [1]$$

siendo $k > 1$; y entonces

$$rn - r = kn, \quad (r-k)n = r, \quad (r-k)r < r \quad \text{y} \quad r - k < 1;$$

resultado absurdo porque siendo r y k enteros no puede ser

$$r - k < 1,$$

a menos que

$$r - k = 0 \qquad \text{ó} \qquad r = k,$$

lo cual, según [1], implica otro absurdo:

$$n - 1 = n.$$

Luego $(P^{-1})^r$ no es 1, y la mínima potencia que hace a P^{-1} igual 1 es la de grado n; el orden de P^{-1} es, pues, n.

14. También se verifica que

$$P^{kn \pm h} = P^{\pm h},$$

puesto que de

$$P^{kn} = 1$$

sale

$$P^{kn} \cdot P^{\pm h} = P^{\pm h},$$

lo cual prueba la proposición. Luego si P es una operación del orden n se puede, en cualquiera de sus potencias, aumentar o disminuir el exponente en un múltiplo de n, sin que sea alterado el resultado de la operación representada.

15. Las potencias (incluyendo las de exponente positivo, nulo y negativo) de una operación forman un grupo. Puesto que

$$P^r \times P^s = P^{(r+s)}, \quad P^r \times P^{-s} = P^{(r-s)} \quad \text{y} \quad P^r \times P^{-r} = P^0 = 1.$$

Las potencias sólo positivas forman un subgrupo del anterior, y las sólo negativas otro.

16. Las potencias de una operación de *orden* finito forman un *grupo* finito cuyo orden es el mismo de la operación que lo origina.

En efecto, entre las potencias de una operación P del orden n, todas las que son diferentes son:

$$P, P^2, P^3, P^4, P^5 \ldots, P^n = 1.$$

Porque si m es un entero positivo diferente de los 1, 2, 3, 4, 5... n, se le puede quitar un múltiplo de n de modo que el resto sea uno de esos números. Y si m es un número negativo $-s$ se le puede añadir un múltiplo de n (el kn inmediato superior a s) de modo que

$$kn - s < n.$$

17. Las condiciones impuestas por definición a las operaciones para que formen un *grupo*, están inspiradas en un sentido muy amplio del concepto de igualdad: el de que formen un grupo todas aquellas operaciones que transforman una figura en otra, que pueda mirarse, desde un cierto punto de vista, como igual a la primera. Y como la igualdad es *idéntica*, *reflexiva* y *transitiva*, ha hecho falta incluir en el grupo la operación *idéntica* que transforma una figura en sí misma: *Toda cosa es igual a sí misma;* la operación *inversa* que vuelve la figura transformada a su ser y estado primitivo. *Si una cosa es igual a otra, ésta es igual a aquélla;* y la operación *producto* que permite ir de la figura dada a otra y de ésta a una

tercera, y pasar de una vez de la primera a la tercera. *Si una cosa es igual a otra y ésta igual a una tercera, la primera es igual a la tercera.*

18. Cuando la igualdad entre las figuras dadas y sus transformadas es muy condicionada, el número de las operaciones comprendidas en el *grupo* es más restringido. Cuantas menos circunstancias se tengan en cuenta en la igualdad, más amplio es el grupo. Hay igualdad de forma; de extensión; hay *congruencia* propiamente dicha, o posibilidad de coincidencia por superposición; igualdad sólo de número de elementos; igualdad proyectiva, etc. Dos figuras congruentes pueden considerarse como dos estados de un *movimiento* hecho sufrir a una de ellas. Los movimientos son, pues, *operaciones*, y pueden ser más o menos restringidos.

19. En todas las transformaciones que vamos a considerar hay un elemento o un grupo de elementos que no se transforman y que recibe el nombre de *invariante* de la transformación. En la simetría plana respecto de un eje, es invariante el eje con la serie de sus puntos, y el haz de rayos paralelos, perpendiculares al eje, en el que está la recta del infinito. En la simetría plana respecto de un centro es invariante la recta del infinito con la serie de sus puntos, y el haz cuyo vértice es el centro de simetría. En todas las traslaciones son invariantes los puntos del infinito. Y en una traslación particular de vector a_α, es también invariante el haz de rayos paralelo de dirección a_α. Hay, pues, invariantes de todo un grupo de operaciones e invariantes de cada operación particular.

Nosotros nos vamos a ocupar tan sólo de aquellas operaciones que se refieren a transformaciones, *puntuales*, *biunívocas* en el plano, y de éstas las llamadas *conformes* por conservar los ángulos, y tienen carácter elemental.

20. Son transformaciones de esa clase en un plano las *traslaciones;* movimientos de una figura cuando todos sus puntos recorren segmentos rectilíneos paralelos del mismo sentido e iguales. Los *corrimientos* o *deslizamientos*, movimientos de una figura, cuando sus puntos describen curvas planas cualesquiera; los *giros* o *rotaciones,* cuando sus puntos describen arcos de círculo de igual graduación, alrededor de un punto, o concéntricos; los *abatimientos* alrededor de un *eje*, cuando sus puntos describen semicircunferencias cuyo centro esté en el eje y cuyo plano sea perpendicular a éste. Los *abatimientos* no axiales, sin consideración a eje, consistentes en levantar el plano, volverlo y dejarlo caer invertido sobre su anterior posición. Tal es el grupo de todos los *movimientos* del plano. En todo movimiento la última posición de la figura móvil es la transformada de la primera posición por el movimiento en cuestión y las únicas que

se consideran, prescindiendo de las posiciones intermedias, que no juegan aquí papel ninguno. Ya veremos que varios de estos movimientos son también productos de dos o más de ellos.

A su vez son transformaciones de la clase que consideramos: las *simetrías planas respecto de un eje*, que coinciden con los abatimientos respecto de los mismos ejes; las *simetrías planas respecto de un centro*, que coinciden con *giros* de 180 alrededor de los mismos centros; la *igualdad directa*, equivalente a una traslación o a un giro, o a ambas cosas; la *igualdad inversa*, que equivale a un abatimiento sin consideración a eje, o respecto de un eje; la *semejanza directa* y la *inversa*, que comprende a la igualdad directa y a la inversa en el caso de razón *uno*; la *homotecia* directa e inversa, resultado de multiplicar una semejanza por un giro, y que comprende a la simetría respecto de un punto, y la *inversión* respecto de un centro y una potencia de inversión.

Como se ve, algunas de estas transformaciones son equivalentes a otras o pueden obtenerse por producto de otras. Conviene, por consiguiente, señalar las estrictamente diferentes y las dependencias entre ellas.

21. Para hacer más facil este análisis designaremos cada transformación y todas sus equivalentes por una letra mayúscula; a ser posible, la inicial del nombre de la transformación o de alguna de sus equivalentes. Esta letra llevará otra letra como subíndice que designe el invariante particular propio de la operación; nunca el invariante de todo el grupo, y llevará a veces un exponente que será el signo del elemento numérico característico de cada operación: en los giros el valor del ángulo; en las traslaciones el *módulo* del vector, etc. Así:

T_n = Traslación de dirección y recorrido n.

T_α^a = Traslación de dirección α y recorrido a.

R_c^α = Rotación de ángulo α alrededor del centro C = Giro alrededor de C.

A_a = Abatimiento del plano alrededor del eje a = Simetría plana de eje a.

H_c^r = Homotecia de centro C y razón r.

S^r = Semejanza de razón r.

I_c^k = Inversión de centro C y potencia k.

Luego veremos que los deslizamientos D equivalen a *rotaciones*, y los abatimientos A, sin consideración a eje, a traslación y abatimiento respecto de eje. Como casos particulares contenidos en ésos están:

S^1 = igualdad directa en el plano = semejanza de razón 1.

S^{-1} = igualdad inversa = semejanza de razón — 1.

$H_c^{-1} = R_c^\pi$ = simetría respecto de un centro C = homotecia de razón — 1, o rotación de ángulo π.

22. Con operaciones de éstas se pueden formar grupos finitos y grupos infinitos. Entre los primeros puede citarse el grupo *trirrectángulo*; es decir, el de los movimientos del plano que dejan invariante una recta a y un punto C de ella; tales como el abatimiento A_a alrededor del eje a o simetría respecto de a; el abatimiento o simetría A_b respecto de un eje b perpendicular a a, y el giro de 180°, alrededor de C o simetría respecto de C $= H_c^{-1}$.

Define este grupo la invariancia del punto C y de la recta a. Contiene evidentemente la operación idéntica

$$A_a^2 = 1,$$

y es de cuarto orden. Llamando a' y a'' los dos semirrayos del eje a, a partir de C, y P' y P'' los dos semiplanos en que a divide al plano dado P, se tienen las siguientes propiedades de este grupo fácilmente demostrables:

1.° La operación idéntica A_a^2 deja invariantes a' y a'' y también..... P' y P''.
2.° La A_a deja invariantes..... a' y a'' y permuta entre sí P' y P''.
3.° La A_b deja invariantes..... P' y P'' y permuta entre sí a' y a''.
4.° La H_c^{-1} permuta entre sí..... P' y P'' y también..... a' y a''.

El producto de cada dos de estas operaciones es igual a la tercera. Se demuestra fácilmente: sea M un punto; M' su simétrico respecto de a, y M_1 M'_1 los simétricos de M y M' respecto de b. La figura MM' M'_1 M_1 es un rectángulo de centro C, por el cual pasan sus diagonales. Luego M y M'_1, así como M' y M_1, son simétricos respecto de C; y por tanto:

$$A_a \cdot A_b = H_c^{-1}, \quad A_a H_c^{-1} = A_b \quad \text{y} \quad A_b \cdot H_c^{-1} = A_a.$$

Todos los productos de este grupo son permutables; lo que se ve fácilmente con la figura.

Los cuadrados de las tres operaciones son la identidad o iguales a 1; este es carácter común a todas las simetrías:

$$A_a^2 = 1, \qquad A_b^2 = 1, \qquad (H_c^{-1})^2 = 1.$$

De donde se sigue que el producto de las tres operaciones es también la identidad; porque de

$$1 = A_a^2 = A_a \times A_a$$

y de

$$A_a = A_b H_c^{-1}$$

sale

$$1 = A_a A_b H_c^{-1}.$$

También es carácter de las operaciones de este grupo, así como de todas las simetrías, el ser iguales a sus *inversas*. Pues de

$$A_a^2 = 1 \qquad \text{y} \qquad A_a \times A_a^{-1} = 1$$

se sigue

$$A_a = A_a^{-1}.$$

Por todo lo cual no puede haber más que las cuatro operaciones: 1, A_a, A_b y H_c^{-1}. También forman un grupo finito de 4.° orden, todos los giros alrededor de un punto C, de ángulos que sean múltiplos de un recto. Sus operaciones son: R_c^1, R_c^2, R_c^3 y $R_c^4 = 1$, que como se ve son las potencias sucesivas de una operación de 4.° orden, que vimos forman un grupo. Entre estas operaciones se verifican las siguientes propiedades:

$$R_c^1 \times R_c^2 = R_c^3, \quad R_c^2 \times R_c^3 = R_c^1, \quad R_c^1 \times R_c^3 = 1, \quad R_c^{-1} = R_c^3,$$
$$R_c^{-2} = R_c^2, \quad R_c^{-3} = R_c^1, \quad R_c^1 \cdot R_c^2 \cdot R_c^3 = R_c^2.$$

Asimismo forman un grupo finito de 6.° orden los giros alrededor de un punto C de ángulos que sean *múltiplos* de 60°. Designando con R^1 el ángulo de 60°, como la potencia 6.ª de R^1 es $(R^1)^6 = 1$ las operaciones R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, forman un grupo en el cual

$$R^1 \cdot R^2 = R^3, \quad R^2 \cdot R^3 = R^5, \quad R^3 \cdot R^4 = R^1, \quad R^1 \cdot R^2 \cdot R^3 = 1, \quad R^{-1} = R^5,$$
$$R^{-2} = R^4, \quad R^{-3} = R^3, \text{ etc.}$$

23. Respecto de los grupos infinitos, consideraremos uno muy restringido e iremos haciendo entrar en él nuevas operaciones que originen nuevos grupos más amplios cada vez, en los que aquéllos vayan quedando de subgrupos.

El más sencillo de todos es el grupo que designaremos G_1, de todas las *traslaciones*. Este grupo tiene un número infinito de operaciones en dos conceptos: en el de que las traslaciones pueden ser en las infinitas direcciones contenidas en el plano, y en el de que en cada dirección los recorridos pueden tener todos los valores posibles, expresables por los números del campo de los números reales. El producto de dos traslaciones es una traslación cuyo vector es la resultante de los vectores de los factores; la operación *inversa* de una dada T, es la traslación de la misma dirección y magnitud, pero de sentido opuesto; y la operación *idéntica* es la traslación de recorrido nulo, o la T, $T^{-1} = 1$.

Como en toda traslación, las rectas de la figura se conservan paralelas a sí mismas, los puntos del infinito no cambian; son los invariantes del

grupo. En las traslaciones particulares de vector a_α, son invariantes además los rayos del haz paralelo, de dirección α.

Si un producto de traslaciones $T \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot T_3$ es igual a T_a, los vectores contiguos a, a_1, a_2, a_3, correspondientes a esas operaciones, con el inverso de T_a forman un polígono plano cerrado.

El producto de cualquier número de traslaciones es commutativo. Pues la resultante de varios vectores es la misma cualquiera que sea el orden en que se efectúe la composición. Si un producto de traslaciones es igual a 1, el polígono de sus vectores correspondientes es cerrado; y cualquiera de las traslaciones del producto es *inversa* del producto de los otros factores.

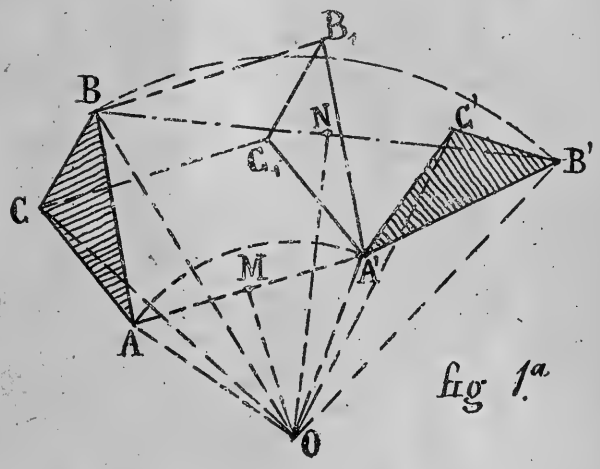


fig 1.ª

El producto de traslaciones en número par, dos a dos iguales y de signos contrarios es la identidad, en virtud de la propiedad conmutativa.

24. Todo *corrimiento* o *deslizamiento* es un producto de una *traslación* por una *rotación* y equivale a otra *rotación*. Sea ABC una figura y A'B'C' la figura resultante de haber operado con aquélla un *deslizamiento* cualquiera (fig. 1.ª). Unamos dos puntos homólogos A y A', y multipliquemos la ABC por la traslación de vector $AA' = T_n$: el producto será la figura $A'B_1C_1 \equiv A'B'C'$. Luego los ángulos $C_1A'C'$ y $B_1A'B'$ son iguales, como compuestos de los ángulos iguales en A' de ambos triángulos y del $B_1A'C'$. Luego por un giro de ángulo $C_1A'C' = \alpha$ alrededor de A' se lleva la figura $A'B_1C_1$ a coincidir con A'B'C', y, por tanto,

$$A'B'C' = ABC \times \text{deslizamiento} = ABC \times T_n \times R_{A'}{}^{\alpha}.$$

Por consiguiente,

$$\text{Deslizamiento} = T_n \times R_{A'}{}^{\alpha}.$$

Por otra parte. Si unimos A con A' y B con B', y en los puntos medios M y N de AA' y BB', trazamos perpendiculares a estas rectas, ellas

se cortarán en un punto O, y uniendo O con A, A', B y B' se tendrá:

$$OA = OA', \quad OB = OB',$$

por oblicuas que se apartan igualmente del pie de su perpendicular; y como

$$AB = A'B',$$

los triángulos AOB y A'OB' y, por tanto, los ángulos $\widehat{AOB}$ y $\widehat{A'OB'}$ son iguales; también lo serán los AOA' y BOB' por suma de los anteriores con el BOA'. Luego es posible llevar de una vez a coincidir la figura ABC con la A'B'C' por un giro alrededor de O de un ángulo

$$AOA' = BOB' = \beta.$$

Y, por consiguiente,

$$\text{Deslizamiento} = T_n \times R_{A'}{}^{\alpha} = R_0{}^{\beta}.$$

25. Luego, añadiendo al grupo de las *traslaciones* el de las *rotaciones* del mismo plano, se tiene un grupo, que designaremos por G_2, que es el de todos los *deslizamientos*, en los que están comprendidas las traslaciones, las rotaciones y los productos de unas y otras. La operación idéntica existe en este grupo de muchos modos: por rotación de 0° o de 360°, por dos traslaciones iguales y opuestas, por dos giros iguales y opuestos del mismo centro, etc.

Aquí no son siempre invariantes los puntos del infinito; pero sí la recta del infinito. Puesto que en los giros, a un punto del infinito corresponde otro diferente, pero también del infinito.

Los productos de traslaciones solas y de rotaciones solas alrededor de un centro único son permutables. No lo son ni los productos de traslaciones por rotaciones ni los productos de rotaciones alrededor de centros diferentes.

26. Si al grupo G_2 se unen todos los *abatimientos* alrededor de ejes (que pueden ser todas las rectas del plano), vamos a ver que el nuevo conjunto de operaciones constituye también un grupo, que designaremos por G_3 y que es el grupo de *todos los movimientos* de las figuras en un plano.

Ante todo demostraremos que las operaciones de este grupo se reducen o a *abatimientos* respecto de ejes o a productos de dos o tres abatimientos axiales.

Consideremos, en primer lugar, dos abatimientos alrededor de dos rectas paralelas *a* y *b*. Sea P un punto del plano, P' su simétrico respec-

to de a y P″ el simétrico de P′ respecto de b. A y B los puntos en que la recta PP′P″ encuentra respectivamente al eje a y al eje b. Se tiene

$$PP'' = 2AP' + 2P'B = 2AB.$$

Entendiéndose que los segmentos AP′ y P′B, serán unas veces del mismo sentido y otras de sentidos contrarios, y la suma AP′ + P′B, se tomará con el signo que resulte, tomando los segmentos en los sentidos marcados por sus notaciones AP′, P′B.

Luego *el producto de dos abatimiento sobre rectas paralelas es igual a una traslación de vector duplo de la distancia entre las paralelas.* Esto es

$$A_a \times A_b = T_{2AB}.$$

Recíprocamente: *Toda traslación es equivalente a un producto de dos abatimientos*, alrededor de dos ejes perpendiculares a la traslación y equidistantes entre sí la mitad del módulo del vector de la traslación, y sin que haya necesidad de fijar el lugar del plano en que se han de situar dichos ejes.

Basta situar el eje a en cualquier sitio perpendicularmente a la traslación y trazarle a a una perpendicular, p. ej., en A. En seguida tomar sobre esta perpendicular dos puntos P y P″ correspondientes de la traslación; se tendrá

$$PP'' = 2 \cdot AB,$$

de donde

$$AB = \frac{1}{2} PP'',$$

con lo cual se puede fijar B y el eje b, y por el directo se prueba la equivalencia.

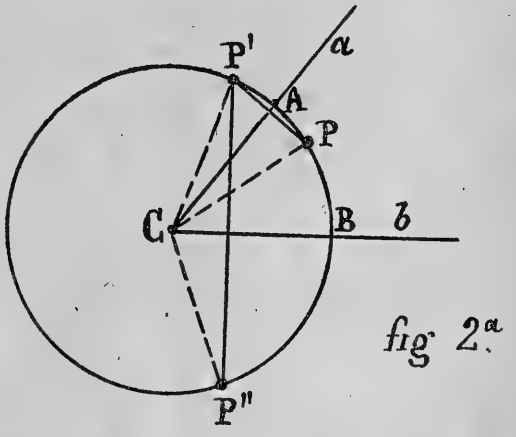


fig. 2ª

27. Análogamente, el producto de dos abatimientos alrededor de dos ejes a y b, concurrentes en un punto C, es una rotación alrededor de C, de un ángulo igual al duplo de ab. Sea P un punto, P′ su simétrico respecto de a, P″ el simétrico de P′ respecto de b; tracemos la circunferencia de

centro C que pasa por P, P′ y P″ (fig. 2.ª) y sean A y B los puntos en que esta circunferencia corta a a y b; se tendrá:

$$\text{áng PCP}'' = \text{áng P}'\text{CP}'' - \text{P}'\text{CP} = 2\text{BCP}' + 2\text{P}'\text{CA} = 2\text{ACB},$$

cuidando en la suma de los sentidos de los sumandos.

Y recíprocamente; lo cual se demuestra como antes.

Luego

$$A_a \times A_b = R_C^{2ACB}.$$

28. Consideremos ahora un deslizamiento cualquiera D. Sea P un punto del plano y P′ su nueva posición debida al deslizamiento. Ya hemos visto que este deslizamiento se puede reemplazar por el producto de una traslación por una rotación; la traslación de vector

$$PP' = n$$

y la rotación alrededor de P′, de amplitud γ,

$$D = T_n \times R_{P'}^{\gamma}.$$

Pero T_n se puede sustituir por dos abatimientos $A_a \times A_b$ alrededor de dos rectas a y b perpendiculares a n, y de las cuales b pase por P′ y la rotación $R_{P'}^{\gamma}$, reemplazarla por otros dos abatimientos alrededor de b y de otra recta c que pase también por P′. De esta manera se tendrá:

$$D = T_n \times R_{P'}^{\gamma} = A_a \times A_b \times A_b \times A_c.$$

Pero como

$$A_b \times A_b = A_b^2 = 1,$$

se tendrá

$$D = A_a \times A_c.$$

Y como $A_a \times A_c$ equivale a una traslación o a una rotación, resulta que todo deslizamiento equivale a una *traslación* o a una *rotación*, según vimos directamente.

29. Podemos sentar también que todo abatimiento A sin consideración a eje, es el producto de tres abatimientos axiales. En efecto, sea F una figura del plano y F′ su transformada por el abatimiento A; las figuras F y F′ serán iguales y de sentidos contrarios. Sea F_1 la transformada de F por un abatimiento respecto de un eje a. Se tendrá

$$F' = F \times A \qquad [1]$$

y

$$F_1 = F \times A_a \qquad [2]$$

Pero F_1 y F', siendo ya figuras del mismo sentido, representan un deslizamiento, equivalente, según hemos visto, a dos abatimientos axiales A_b y A_c. Esto es:

$$F' = F_1 \times A_b \times A_c.$$

Y sustituyendo aquí F_1 por su valor [2], se tendrá

$$F' = F \times A_a \times A_b \times A_c.$$

Igualando ésta con la [1] y suprimiendo F, será definitivamente

$$A = A_a \times A_b \times A_c.$$

Y como $A_b \times A_c$ equivale a T_n o a R_P^α se tendrá

$$\left.\begin{array}{l} A = A_a \times T_n, \\ \text{o bien} \\ A = A_a \times R_P^\alpha. \end{array}\right\} \quad [3]$$

Es decir, todo abatimiento, sin consideración a eje, es igual también al producto de un abatimiento axial por una rotación o por una traslación; esto es, al producto de un abatimiento axial por un deslizamiento,

$$A = A_a \times D.$$

30. Aun podemos llevar más lejos la reducción. Si A fuera del tipo de la primera [3] se podría reemplazar la traslación T_n, por otras dos T'_a paralela a a y T_2 perpendicular a a. Después reemplazar T_2 por dos abatimientos sucesivos alrededor de dos rectas paralelas de las cuales la segunda coincida con a; sea b la primera; se tendrá:

$$A = A_a \cdot T_n = A_a \cdot T_2 T'_a = A_a \cdot A_a \cdot A_b T'_a = A_b T'_a,$$

siendo $a \parallel b$.

Si A fuera del tipo de la segunda [3] se puede reemplazar R_P^α por dos abatimientos sucesivos alrededor de dos rectas b y c, de las cuales la primera sea paralela a a, y se tendrá:

$$A = A_a R_P^\alpha = A_a A_b \cdot A_c$$

Pero $A_a \cdot A_b$, siendo $b \parallel a$, equivale a una traslación T_n y nos encontramos en el caso anterior

$$T_n A_c = A_c T_n,$$

que se transformará como antes.

Luego todo movimiento del tipo $A_a D$, esto es, todo abatimiento sin sujeción a eje, *es el producto de una traslación por un abatimiento alrededor de un eje paralelo a la traslación.*

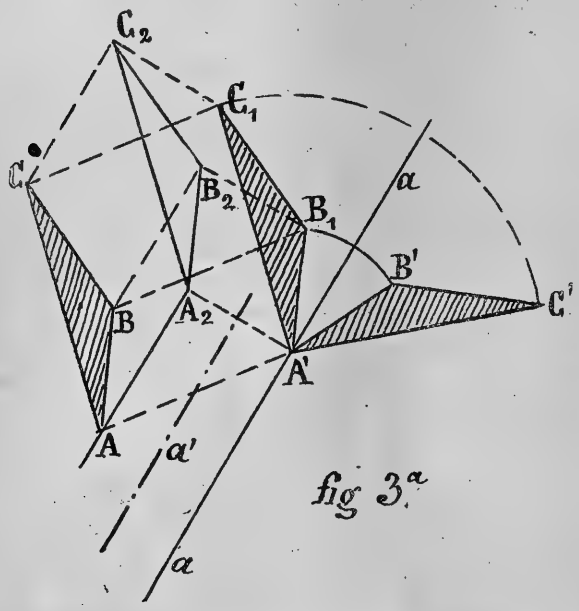


fig 3.ª

31. Estas propiedades de los abatimientos no axiales pueden también ser establecidas directamente. Sean ABC y A'B'C', las posiciones de una figura antes y después del abatimiento (figura 3.ª). Se une A con A' y se hace sufrir a la figura ABC la traslación de vector AA' con lo cual vendrá a $A'B_1C_1$. Los ángulos $B_1A'B'$, $C'A'C_1$, etc., tienen la misma bisectriz, y doblando la figura por esa bisectriz coincidirán $A'B_1C_1$ y A'B'C'. Luego

$$A'B'C' = A'B_1C_1 \times A_a \quad \text{y} \quad A'B_1C_1 = ABC \times T_{AA'}.$$

De donde

$$A'B'C' = ABC \times T_{AA'} \times A_a.$$

Si se hubiera trasladado A'B'C' hasta coincidir A' con A, se hubiera podido producir primero el abatimiento $A_{a'}$ y luego la traslación, esto es

$$A'B'C' = ABC \times A_{a'} \times T_{AA'},$$

en que $a' \parallel a$.

Trazando sobre AA' como hipotenusa un triángulo rectángulo de catetos, uno AA_2 paralelo y otro $A'A_2$ perpendicular al eje a, y trazando la paralela a' a a por el punto medio de $A'A_2$ o de AA', la traslación AA_2 y el abatimiento alrededor de $a' \parallel AA_2$ llevan ABC a coincidir con A'B'C'.

El producto, pues, de traslaciones, rotaciones, deslizamientos y abatimientos axiales o no axiales, es equivalente a una de esas operaciones; esto es, el producto de dos movimientos cualesquiera del plano es un mo-

vimiento del mismo, y como contiene la operación idéntica bajo multitud de formas, dichas operaciones forman un grupo bien caracterizado. El grupo de *todos los movimientos del plano* o G_3, en el cual es *invariante*, como en el anterior, la recta del infinito.

32. *Grupo de las semejanzas o fundamental.*—Si al grupo G_3 se añaden todas las transformaciones consistentes en *homotecias* o en *semejanzas,* como los *movimientos* transforman las figuras en figuras iguales, y la *igualdad* está contenida en la semejanza, bajo la razón 1, y la homotecia es semejanza, todas estas transformaciones podrán considerarse bajo la denominación común de *semejanzas*, y vamos a ver que constituyen un grupo que designaremos por G_4. En él están contenidos, como *subgrupos*, las semejanzas directas, las inversas, los giros, las traslaciones, los abatimientos, etc. Existe en este grupo la operación idéntica, no sólo porque ya la trae el grupo G_3, bajo diversas formas, sino porque es identidad, la homotecia de razón 1; el producto de dos homotecias de razones inversas, y del mismo signo, respecto de un mismo centro,

$$H_C^r \times H_C^{\frac{1}{r}} = 1;$$

y como el producto de una semejanza por una rotación vamos a ver que es una homotecia, bastará multiplicar este producto por la homotecia inversa para tener también la identidad.

El producto de dos operaciones de este grupo es una operación del mismo grupo. Bastará probarlo para los diferentes casos siguientes:

1.° El producto de dos homotecias de razones h y k respecto de un mismo centro O, es otra homotecia respecto del mismo centro, cuya razón es $h \times k$.

Sea A un punto; A′ su homotético en la 1.ª homotecia; A″ el homotético de A′ en la 2.ª; se tendrá

$$\frac{OA}{OA'} = h \qquad \text{y} \qquad \frac{OA'}{OA''} = k;$$

de donde

$$\frac{OA}{OA'} \times \frac{OA'}{OA''} = h \times k,$$

o sea

$$\frac{OA}{OA''} = h \times k$$

o lo que es lo mismo:

$$H_0^h \times H_0^k = H_0^{hk}.$$

2.° El producto de dos homotecias de razones h y k respecto de dos centros distintos O y O', es otra homotecia respecto de un centro O'' alineado con O y O' y cuya razón de homotecia es $h \cdot k$.

Sean AB, AC... segmentos; A'B', A'C'... sus homotéticos en la 1.ª homotecia; A''B'', A''C''... los homotéticos de A'B', A'C'... en la 2.ª; se tendrá:

$$\frac{AB}{A'B'} = h, \qquad y \qquad AB \parallel A'B';$$

$$\frac{A'B'}{A''B''} = k, \qquad y \qquad A'B' \parallel A''B''.$$

De donde

$$\frac{AB}{A'B'} \times \frac{A'B'}{A''B''} = h \cdot k,$$

o sea

$$\frac{AB}{A''B''} = h \cdot k \qquad y \qquad AB \parallel A''B''.$$

Luego las rectas que unen los extremos BB'', CC'' cortan todas a la AA'' en un mismo punto O''; y O, O', O'' están alineados porque están sobre los lados del triángulo AA'A'' y satisfacen a la relación de Menelao. Luego

$$H_0{}^h \times H_{0'}{}^k = H_{0''}{}^{hk}.$$

3.° *Toda semejanza directa puede expresarse por el producto de una rotación por una homotecia y recíprocamente.*

Sea ABC un triángulo, A'B'C' su directamente semejante bajo razón r, situado de cualquier manera en el plano. Sea M el punto de intersección de AB y A'B'. Las circunferencias MAA', y MBB' se cortan, en general, en otro punto O. Los triángulos OAB y OA'B' son semejantes porque los ángulos MAO y MA'O, MBO y MB'O son, respectivamente, iguales, por inscritos en el mismo arco. Luego los ángulos AOB y A'OB' son iguales. También lo son los AOA' y BOB', sumas de los anteriores con el BOA' considerado positiva o negativamente. Haciendo girar la figura ABC alrededor de O el ángulo

$$AOA' = \alpha,$$

se tendrá otra $A_1B_1C_1$ que será homotética con la A'B'C'. Luego

$$A'B'C' = A_1B_1C_1 \times H_0{}^r,$$

y como

$$A_1B_1C_1 = ABC \cdot R_0{}^\alpha,$$

se tendrá

$$A'B'C' = ABC \cdot R_0^{\alpha} \cdot H_0 r.$$

Lo recíproco es evidente. Por tanto,

$$S^r = R_0^{\alpha} \cdot H_0 r \qquad \text{y} \qquad R_0^{\alpha} \cdot H_0 r = S^r.$$

4.° Toda semejanza inversa es equivalente al producto de una rotación por una homotecia y por un abatimiento. En efecto, produciendo en la figura A'B'C', semejante inversa de la ABC, un abatimiento alrededor de un eje a se obtendrá otra figura $A_2B_2C_2$; y se tendrá:

$$A'B'C' = A_2B_2C_2 \times A_a.$$

Y como $A_2B_2C_2$ es ya semejante directa con ABC, según el caso anterior será:

$$A_2B_2C_2 = ABC \cdot R_0^{\alpha} \cdot H_0 r,$$

y sustituyendo este valor en la anterior sale:

$$A'B'C' = ABC \times R_0^{\alpha} \times H_0 r \times A_a$$

o, lo que es lo mismo,

$$S^{-r} = R_0^{\alpha} \times H_0 r \times A_a.$$

Con lo cual queda establecido que todas las operaciones de este grupo son del tipo S o del SA_a y constituyen el contenido de la Geometría Métrica, por lo cual se denomina grupo *fundamental*.

Todavía es *invariante* de este grupo la *recta* del infinito, aunque no sus puntos. Puesto que a puntos del infinito, en toda semejanza, corresponden puntos en el infinito en general distintos de los primeros. Y en éste, y los grupos anteriores, esta invariancia de la recta del infinito va implícitamente unida a la invariación de los ángulos; equivaliéndose ambos conceptos.

33. *Grupo Conforme.*—Añadiendo al grupo G_4 de las semejanzas todas las transformaciones del tipo I o del SI, esto es, todas las inversiones y los productos de semejanzas por inversiones, se constituye el grupo más amplio de las transformaciones elementales sobre el plano, caracterizado por la *conservación de los ángulos*, el cual designaremos por G_5. La identidad entra en este grupo bajo todas las formas de los grupos anteriores y bajo la forma I^1.

Para sentar que los productos de operaciones del grupo equivalen a operaciones del mismo presentaremos los teoremas siguientes.

34. Toda transformación del tipo IA_a se puede expresar por otra del

tipo A_aI, arrastrando en el abatimiento el centro de inversión; esto es, el producto de inversión por abatimiento es permutable siempre que las inversiones se consideren referidas a centros simétricos respecto del eje del abatimiento. Así, si A_a transforma el punto C en C' es evidente

$$I_c^{\alpha} \cdot A_a = A_a \times I_{c'}^{\alpha}.$$

De esta proposición se sigue que toda transformación del tipo IG_3 se puede también referir al tipo G_3I, puesto que ya demostramos que toda traslación, rotación o deslizamiento, que son las operaciones del tipo G_3, eran siempre expresables por uno o más abatimientos axiales.

35. Toda transformación del tipo $I \cdot H$ se puede expresar por una del tipo I o por una del G_3I. En efecto: si el centro de homotecia C coincide con el de inversión y son h y p la razón de homotecia y la potencia de la inversión; A, un punto, A' su inverso y A'' el homotético de A', será:

$$OA \cdot OA' = p \qquad \text{y} \qquad \frac{OA''}{OA'} = \frac{1}{h},$$

y por tanto

$$OA \cdot OA' \cdot \frac{OA''}{OA'} = OA \cdot OA'' = \frac{p}{h}$$

o, lo que es lo mismo,

$$I_c^p \times H_c^h = I_c^{\frac{p}{h}}$$

Si la homotecia tiene un centro O distinto del C de la inversión, se le puede reemplazar por otra homotecia H_c^h de igual razón, que tenga su centro en el C de la inversión seguida de una traslación T_{co} de vector CO. Luego

$$I_c^p \times H_0^h = I_c^p \times H_c^h \times T_{c_0},$$

y como $I_c{}^p \times H_c{}^h$ equivale a una simple inversión, según acabamos de ver, y T_{co} es un movimiento contenido en el grupo G_3, aplicando la consecuencia del número 34 quedará demostrado que

$$I_c^p \times H_0^h = I_c^p \times H_c^h \times T_{c_0} = I_c^{\frac{p}{h}} T_{c_0} = T_{c_0} I_c^{\frac{p}{h}}.$$

36. El *producto de dos inversiones* $I_A{}^{\alpha} \times I_B{}^{\beta}$ *de centros diferentes puede ser expresado por un abatimiento seguido de una inversión.*—Sea M un punto cualquiera del plano (fig. 4.ª), N su transformado por $I_A{}^{\alpha}$; y P el transformado de N por $I_B{}^{\beta}$; se tendrá:

$$AM \cdot AN = \alpha, \qquad BN \cdot BP = \beta,$$

Tracemos el círculo circunscrito al triángulo MNP y sea Q el segundo encuentro de este círculo con la recta paralela a AB, trazada por M, y tracemos también QP, la cual encontrará a AB en un punto que llamaremos C. Designemos por γ el producto $CP \times CQ$. La perpendicular d en el punto medio S de la cuerda MQ pasa, evidentemente, por el centro O del círculo circunscrito a MNP; y si designamos por r el radio de este círculo, las potencias de las dos inversiones son, evidentemente, las de sus centros A y B respecto de dicho círculo; puesto que contiene dos puntos inversos M y N de la primera inversión, y dos puntos inversos N y P de la segunda; por tanto

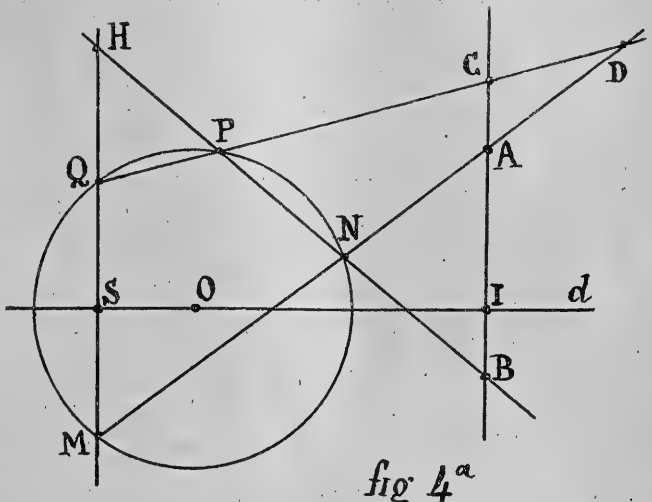


fig 4ª

$$OA^2 - r^2 = \alpha \qquad \text{y} \qquad OB^2 - r^2 = \beta;$$

de donde

$$OA^2 - OB^2 = (\alpha - \beta).$$

Para otros tres puntos M′, N′ y P′, análogamente obtenidos, se tendría lo mismo, etc.; luego los puntos O son los del lugar de los puntos cuya diferencia de cuadrados de sus distancias a A y a B es constante e igual $(\alpha - \beta)$. La recta d pasa, pues, por un punto fijo I de AB, perpendicularmente a ésta, y es, por lo mismo, independiente de los puntos M, N y P que se hayan elegido para hacer la construcción.

Por otra parte, siendo AC paralela a MQ, el ángulo

$$NAB = QMN,$$

por alternos internos, y el

$$QMN = CPN,$$

porque ambos tienen por medida el arco QPN. Luego las rectas CP y AN son antiparalelas en el ángulo PBC; y por tanto

$$BA \cdot BC = BN \cdot BP = \delta; \qquad [1]$$

y esta ecuación determina también el punto C, independientemente de la elección de los puntos M, N y P, puesto que de ella sale

$$BC = \frac{\delta}{BA} = \text{const.}$$

Además, la relación de Stewart, aplicada a los tres puntos en línea recta A, B, C y al punto O, exterior a dicha recta, y después de sustituir en ella las expresiones de las potencias de A, B y C, respecto del círculo, por sus valores α, β y γ, da

$$\alpha \cdot BC + \delta \cdot CA + \gamma \cdot AB + BC \cdot CA \cdot AB = 0.$$

Y sustituyendo en ésta δ por su valor dado por la [1] será

$$\alpha \cdot BC + \overline{BA} \cdot BC \cdot CA + \gamma \cdot AB + BC \cdot CA \cdot \overline{AB} = 0.$$

El segundo y tercer término se anulan por tener tres factores iguales de los cuales uno es de signo contrario; luego

$$\gamma \cdot AB = \alpha \cdot CB;$$

de donde

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot CB}{AB} = \frac{\alpha\delta}{AB^2} = \text{const.}$$

Luego la recta *d*, el punto C y la potencia γ son independientes de la elección de los puntos M, N, P, que se hayan elegido para el razonamiento.

Q es, por otro lado, el transformado de M por el abatimiento A_d perfectamente determinado y P el transformado de Q por la inversión I_c^{γ}; luego

$$I_A^{\alpha} \times I_B^{\delta} = A_d \times I_c^{\gamma} \quad (1).$$

Luego *el producto de dos inversiones de centros diferentes es igual al producto de un abatimiento* A_d *alrededor de un eje determinado por aquéllas, por una inversión* I_c^{γ} *de centro y potencia determinados también por las mismas.*

37. El *producto de dos inversiones del mismo centro es una*

---

(1) Esta demostración es de Niewenglowski.

homotecia respecto del mismo centro, cuya razón de homotecia es el cociente de las potencias de las dos inversiones. Sea A un punto; A', su inverso respecto de I_c^{α}; A'' el inverso de A', respecto de I_c^{β}; se tendrá

$$CA \cdot CA' = \alpha, \qquad CA' \cdot CA'' = \beta;$$

dividiendo

$$\frac{CA}{CA''} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Esto es,

$$I_c^{\alpha} \times I_c^{\beta} = H_c^{\frac{\alpha}{\beta}}.$$

Dedúcese inmediante de esta proposición que el producto de dos transformaciones del tipo A · I es una operación de las formas G_3I o DH.

Representemos por P, en general, el producto en cuestión y se tendrá

$$P = (A \cdot I)(A' \cdot I') = A(I \cdot A')I'.$$

Pero I· A' puede transformarse (según 34) en A'· I'' y sustituyendo se tendrá

$$P = A \cdot (A' \cdot I'') \cdot I' = A \cdot A' \cdot I'' \cdot I'.$$

El producto de los dos abatimientos es una traslación o un giro, es decir, un deslizamiento D, y si las dos inversiones tienen el mismo centro, se podrán reemplazar por una homotecia (según 37). Será, por consiguiente, en este caso

$$P = D \cdot H.$$

En el caso en que las inversiones tengan centros diferentes A y B (según 36), se pueden sustituir por el producto de un abatimiento axial por una inversión y se tendrá

$$P = A \cdot A'(A'' \cdot I''') = (AA'A'')I'''.$$

Y como AA'A'' es, según 29, un movimiento del grupo G_3, se sigue que en este caso

$$P = (AA'A'')I''' = G_3I'''.$$

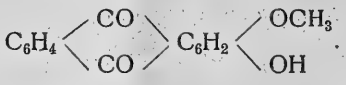
Bastan las proposiciones precedentes para deducir, en todas las combinaciones posibles, que el producto de dos operaciones del tipo S, del I o del SI, es equivalente a una operación del mismo tipo. Por lo tanto, forman un grupo que es el más general de los elementales.

Acerca de la posible existencia de éterasas

por

Obdulio Fernández y José M. Loredo

El grupo químico de los éteres ha sido fraccionado en dos grupos: el de los ésteres, hidrolizables por álcalis y ácidos, y el de los anhidroles, sólo descomponibles por el ácido yodhídrico o por el cloruro de aluminio en caliente. Los primeros son desdoblados por intermedio de fermentos, *las esterasas,* en los dos factores integrantes, fermentos que han sido aislados, y cuyas propiedades sintetizantes son bien conocidas; los segundos siguen caracterizándose por su incapacidad para el desdoblamiento, y esto obliga a pensar que, asemejándose la acción de los fermentos a la de los ácidos y álcalis diluídos, no debe haber en el organismo esos enzimas que descomponen los anhidroles. La analogía entre los actos realizados por la vida y por el laboratorio son evidentes. Hay casos, sin embargo, de anhidroles saponificables, los procedentes de fenoles, en los que la fuerza electronegativa del radical fenílico está exaltada por otros radicales también electronegativos, por grupos NO_2, por ejemplo, y así resulta que no siendo saponificable por los álcalis el anisol $C_6H_5OCH_3$, lo es su derivado trinitrado, el picrato de metilo $(NO_2)_3C_6H_2OCH_3$. Esta misma cualidad la poseen aquellos otros anhidroles constituídos por grupos de alto peso molecular y resultantes de condensaciones de núcleos bencénicos, el anhidrol metílico de la alizarina, entre otros:



En los seres vivos, tanto animales como vegetales, existen anhidroles metílicos de diversos fenoles, y hasta tiene generalidad de principio bioquímico el suponer que donde haya un compuesto de determinada estructura existe un homólogo superior, y en concepto de homólogos se catalogan los éteres metílicos. Además, la metilación es una forma de defensa de las moléculas contra acciones oxidantes. En lo primero que hay que

pensar es si el compuesto generador del éter es el formado en las síntesis vitales, o si es el éter que sufre luego una acción química que le priva de su grupo CH_3. En el grupo morfínico de los alcaloides del opio hay dos que guardan entre sí la relación de fenol a anhidrol metílico, la morfina y la codeína, productos ambos que aparecen casi siempre en proporciones constantes en el latex condensado de la adormidera. ¿Se produce en primer término morfina que luego se metila, o se genera antes codeína que se desmetila? ¿Por qué esa constancia en las proporciones de los dos alcaloides que revela una gran analogía con la producción de un equilibrio motivado por un fermento, que metila morfina o que desmetila codeína? Hay, por lo menos, la apariencia de una reversibilidad hidrolítica ocasionada por un enzima. En igual caso se halla la cefelina respecto de la emetina en la raíz de ipecacuana.

En muchas plantas existen fenoles y en muy pequeña cantidad anhidroles, los cuales predominan en otros; así sucede con el anol y el anetol, con el chavicol y el estragol, con la resacetofenona y el peonol, etc. ¿Fueron, en primer término, metilados los fenoles o desmetilados los anhidroles?

Por otra parte, del grupo alcaloídico existen en una misma planta el compuesto que funciona como hidrocarburo y el éter metílico; es el caso de la cinconina respecto de la quinina, de la estricnina en relación con la brucina, etc. A veces el fenol o alcohol intermedio entre el carburo y el anhidrol se halla en otras plantas, lo cual puede suponer que el último, por acciones oxidantes convierte el metilo en carboxilo, que se desprende de su soldadura con el oxígeno, quedando así el grupo $CH_3.O$ convertido en OH. Substancias de esta estructura HOOC—O—R no se han hallado en el reino vegetal, pero son producto de síntesis de laboratorio (1).

Experiencias de O. v. Friedricks (2) han probado que de los mohos que viven sobre el opio, unos, los *Penicillium* y *Citromyces*, no destruyen la morfina, la codeína ni la narcotina; otros, como el *Aspergillus niger*, destruyen la narcotina y la codeína, y otros, como el *Aspergillus Ostianus*, consumen también la morfina. Czapeks señaló una especie de *Aspergillus* que vive sobre la quinina, probablemente la misma que hemos observado sobre el jugo de carne y clorhidrato de quinina. Ciamician y Ravena (3), estudiando la acción de los enzimas de espinaca sobre diversos alcaloides, han hallado que la narcotina y la estricnina no son oxidadas, en

(1) *Einhorn. Liebig's Annalen*, t. 382, pág. 237.
(2) *Zeit. Physiol. Chemie*, t. 93, pág. 276.
(3) *Annales de Chimie*, t. 12, pág. 14.

tanto que la morfina, la quinina y la cinconina lo son fuertemente. Trátase del influjo de los fermentos en relación con la constitución química del alcaloide examinado.

El caso directo de la desmetilación en el oxígeno de compuestos orgánicos no es muy frecuente observado; el guayacól se convierte en pirocatequina y las oximetilpurinas en las oxipurinas desmetiladas. En los conocidos, y en los que puedan descubrirse, sería de interés averiguar la clase de acción química de que se trata. El caso más análogo de desmetilación que ocurre, es el desdoblamiento de los metilglucósidos por los enzimas de la emulsina y de la levadura de cerveza; es, pues, una acción hidratante idéntica a la que saponifica los ésteres; es decir, que es producida por una *eterasa*, y esto nos indujo para buscar la prueba experimental, a trabajar con emulsinas obtenidas de diferentes plantas, aunque con la sospecha de no conseguir el resultado apetecido, porque las glucosidasas que hidrolizan glucósidos de magnitud molecular elevada no hidrolizan los que contengan variedad de grupos químicos; así, por ejemplo, la emulsina no hidroliza la populina que contiene un benzoílo, ni el β-naftilglucósido acetilado. Ha de haber, por tanto, cierta sencillez en la constitución del glucósido.

Ante la diversidad de argumentos en contra de la hidrólisis, quizá haya que inclinarse del lado de la oxidación, como sucede con los derivados metilados en el nitrógeno, sin olvidarse de la cualidad protectora contra el oxígeno que se asigna al metilo; pero de momento era preciso buscar el agente de desmetilación, por cualquier camino. No le hemos hallado en numerosos ensayos, y, sin embargo, no negaremos su existencia, porque hay fermentos cuyo aislamiento no se ha conseguido por destruirse con la muerte de las células, y en tal caso se hallan las *aminasas* que descomponen los amino-ácidos.

***

El anhidrol más sencillo y que da un producto fácil de averiguar, es el *anisol* $C_6H_5.O.CH_3$. Sobre él se han hecho actuar semillas oleaginosas que contienen emulsina desdoblante de los metilglucósidos, microorganismos que elaboran toda clase de fermentos, aspergillus, penicillium, levadura de cerveza, *bacillus coli*, *Proteus vulgaris* y staphilococos; jugo muscular rico en fermentos; glándulas, hígado, riñón, testículo y estómago, y también mezcla de enzimas obtenidas de esas glándulas por extracción con agua y precipitación con alcohol de 95°. No se ha logrado aislar

el fenol C_6H_5OH, ni caracterizarle por sus reacciones clásicas, cloruro férrico y diazoicos.

El *guayacol*

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & [1] \\ OH & [2] \end{cases}$$

ha sido otro anhidrol sometido a la acción de los mismos agentes que el anisol. La pirocatequina que debiera resultar de su saponificación no se ha encontrado, porque se aisló próximamente la misma cantidad de guayacol que la utilizada para el ensayo. Ni los hongos ni las bacterias se han desarrollado sobre disoluciones acuosas saturadas de guayacol.

Con *anetol*

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = CH \cdot CH_3 \end{cases}$$

extraído de la esencia de anís, hanse hecho algunos ensayos sin llegar a la caracterización del anol, por medio del cloruro férrico y del ácido diazobenceno-sulfónico.

Por la circunstancia de haber sido el opio objeto de los trabajos aludidos de O. v. Friedricks, hemos utilizado *codeína* (fosfato) para los nuestros, con el propósito de aislar la morfina si la hidrólisis se realizara.

$$C_{17}H_{17}NO \begin{cases} OCH_3 \\ OH \end{cases}, \qquad C_{17}H_{17}NO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}.$$

Codeína. Morfina.

Con este alcaloide hemos trabajado con más empeño que con los demás por la facilidad con que se puede aislar la morfina y determinarla cuantitativamente. Para los ensayos de caracterización en mezcla con la codeína hemos utilizado las reacciones de Radulescu y de Pelagris, prefiriendo la primera a la de Pelagris porque ésta puede producirla la codeína, a consecuencia de su desmetilación por los ácidos clorhídrico y sulfúrico empleados como reactivo.

Por la razón de estar contenida en el opio la *narcotina* (derivado trimetoxilado) se ha ensayado sin lograr el aislamiento de las nornarcotinas. Sin éxito se empleó igualmente la *papaverina*.

La *quinina* ha sido otro compuesto sometido a la acción de los diversos microorganismos y fermentos citados. No se ha hallado cupreína, que es el fenol correspondiente a la quinina. Ni las bacterias ni los hongos han crecido sobre las disoluciones de clorhidrato de quinina, ni aun empleada la sal en porciones muy pequeñas (0,05 g. por 25 g. de caldo co-

mún), lo cual prueba su enérgica acción desinfectante. Este extremo ha sido objeto de trabajos de varios experimentadores con el bacilo diftérico (1).

Derivado bimetoxílico existente en varias plantas es la *brucina*, también ensayada en estas investigaciones. La brucina debe dar por saponificación de su doble función éter a un bifenol que no se ha formado en nuestro caso. Lo que nos ha sorprendido es la gran facilidad con que los microorganismos empleados viven sobre el clorhidrato de brucina, substancia de toxicidad bien conocida. Lo mismo los staphilococos que el *bacillus coli* se desarrollan espléndidamente sobre el caldo común con 0,5 por 100 de clorhidrato de brucina, sin producir bioxiestricnina.

Aunque de los numerosos experimentos realizados no se ha obtenido la demostración de la existencia del enzima hidratante buscado en los materiales objeto del trabajo, queda la esperanza de poderlo hallar en otros en distinto período de la vida, pues quizá el fermento no resista mucho tiempo, coexistiendo con productos de cierta toxicidad como son algunos anhidroles. Sería indispensable sorprender el momento de la hidrólisis en aquellos vegetales que contienen éteres metílicos, y hasta ahora no nos ha sido posible procurarnos sumidades floridas y frutos no maduros de plantas en que sospechamos se encuentran *eterasas*.

Categóricamente no se es posible contestar a la pregunta anteriormente formulada; pero de lo expuesto se infiere: que hay margen para suponer la existencia de fermentos que hidratan los anhidroles, en los que el grupo soporte del OCH_3 tenga cierto carácter electronegativo.

---

(1) *H. Schœffer. Biochem. Zeit.*, t. 83, pág. 269; *Bull. So. Ch. France*, t. 28. página 105.

Neurópteros (Ins.) del Japón

por el

R. P. Longinos Navás, S. J.

Por los escritos de varios autores consta que es muy rica y variada la fauna entomológica del Japón, y, por mi parte, puedo atestiguarlo en lo que se refiere a los insectos de mi predilección, Neurópteros y afines. Y aunque en estos últimos años han surgido en aquella nación entomólogos de mérito que, con ardor y fruto, estudian la fauna de su patria, queda mies abundante para todos, aun para los que vivimos en estas apartadas regiones.

Por estas razones y porque falta aún mucho que hacer en el estudio de aquella fauna, es conveniente que se vayan publicando las listas de insectos a medida que se estudien. Es lo que he procurado hacer, enviando para ser publicado en el mismo Japón, en *Entomological Magazine*, un lote de Neurópteros que recibí, dejando para España los restantes, que son los que se siguen.

Todos los que voy a enumerar los he recibido del señor Satoru Kuwayama, entomólogo de Sapporo.

MEGALÓPTEROS

Familia Neurómidos.

1. **Protohermes grandis** Thunb. Kioto, agosto de 1915.

2. **Parachauliodes japonicus** Mac Lachl. Kioto, agosto de 1916.

Familia Siálidos.

3. **Sialis japonica** Weele. Tokyo, mayo, Sapporo, julio de 1917.

MECÓPTEROS

Familia PANORPIDOS.

4. **Panorpa Arakawai** Miy.

Panorpa Arakavae. Miyaké, Journ. Coll. Agric., 1913, IV, p. 343, pl. XXXVI, f. 1.

Provincia de Shinamo, julio de 1918. Un ejemplar ♀.

5. **Aulops Pryeri** Mac Lachl. Provincia de Shinamo, agosto de 1917.

EFEMERÓPTEROS

Familia EFEMÉRIDOS.

6. **Ephemera orientalis** Mac Lachl. Tokyo, mayo de 1917.

7. **Ephemera Kuwamayai** sp. nov. (fig. 1).

Corpus testaceum, fusco varium.

Caput oculis fuscis.

Pronotum marginibus lateralibus late fuscis; mesonotum postice medio nigrum.

Abdomen (fig. 1, *a*) primis tergitis late fuscis vel fusco-nigris, maculam basilarem triangularem latam liberantibus; mediis fascia laterali obliqua fusco-nigra; ultimis totis testaceo-ferrugineis; urodiis seu cercis superioribus ferrugineis, fusco ad articulationes annulatis, basim versus nigrescentibus, apicem versus pallidioribus; forcipe seu cercis inferioribus fuscis.

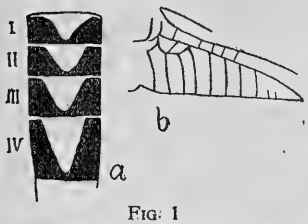


FIG. 1

Ephemera Kuwayamai ♂ Nav.: *a*, primeros segmentos del abdomen; *b*, región axilar del ala anterior (Col. m.).

Pedes flavidi, pallidi; anterioribus in ♂ fuscis, basi femorum pallidiore.

Alae membrana leviter flavo tincta; reticulatione fusca, forti.

Ala anterior (fig. 1, *b*) venulis plerisque angustissime fusco limbatis; stria discali fusca transversa, sinuosa, lata; area stigmali longa, irregulariter reticulata, fuscescente tincta; umbra seu fascia lata fuscescente ad angulum posticum, in margines externum et posteriorem excurrente.

Ala posterior margine externo late fusco limbato; disco immaculato.

Long. corp. ♂	18 mm.
— al. ant.	17 »
— — post.	7 »
— urod.	38 »

Patria. Tokyo, mayo de 1917. (Col. m.)

Familia Bétidos.

8. **Cloeon dipterum** L. ♀. Tokyo, mayo de 1917. Apenas merecía consignarse, pues sabido es que esta especie es casi cosmopolita.

Familia Siflúridos.

9. **Chirotonetes aridus** Say. ♀. Provincia de Shinamo, julio de 1916.

10. **Chirotonetes validus** sp. nov. (fig. 2).

Caput fuscum; antennis fuscis; oculis in sicco ferrugineis.

Thorax superne ferrugineus, lobo postico medio metanoti fusco; inferne fuscus, striis obliquis flavescentibus.

Abdomen fuscum; margine postico segmentorum fulvo; tergitis macula basilari laterali fulva; urodiis seu cercis superioribus basi fuscis, mox ferrugineis, in medio apicali fulvis; cercis inferioribus seu forcipe fuscis, primo articulo dente apicali interno.

Alae hyalinae; membrana levissime flavo tincta; reticulatione fusca, ad basim pallida.

Ala anterior (fig. 2) area stigmali longa, irregulari, densius tincta; venulis 3-4 subcostalibus et radialibus ad nodum anguste fusco limbatis maculam parum sensibilem formantibus; postcubito longo, ultra angulum posteriorem finiente, ramis seu venulis plurimis; venis axillaribus simplicibus.

Fig. 2
Chirotonetes validus ♂ Nav. Región axilar del ala anterior (Col. m.).

Ala posterior lata; reticulatione in tertio posteriore seu in regione axillari pallida.

Long. corp. ♂	18 mm.
— al. ant.	19,5 »
— — post.	9,3 »
— urod.	31,5 »

Patria. Tokyo, mayo de 1917. (Col. m.)

PLECÓPTEROS

Familia Perlódidos.

11. **Arcynopteryx jezoensis** Okam. Sapporo, mayo de 1919.

Familia Pérlidos.

12. **Paragnetina tinctipennis** Mac Lachl. Kioto, mayo de 1916.

13. **Kamimuria tibialis** Pict. Tokio, mayo de 1917, Sapporo, octubre 1917.

14. **Neoperla nipponensis** Mac Lachl. Tokyo, julio de 1915.

15. **Neoperla tokiensis** sp. nov. (fig. 3).

Similis *nipponensi.* Mac Lachl.

Pars inferior corporis tota flavo-ochracea.

Caput superne testaceum; macula grandi nigra, nitida, inter ocellos; alia anteriore fere usque ad marginem anticum, retro ad ocellum anteriorem posteriori proxima; oculis nigris, parum prominentibus, desuper visis paulo longioribus quam latioribus; ocellis pallidis, parvis, multo magis ab oculis, fere 1 $^1/_2$ quam inter se distantibus; palpis fusco-nigris; antennis fuscis, apicem versus nigrescentibus, in tertio basilari fulvo-testaceis.

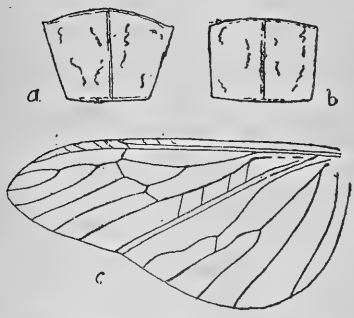


Fig. 3
a, Neoperla nipponensis M. L.; *b, c, Neoperla tokiensis* ♀ Nav. Protórax y ala posterior (Col. m.).

Prothorax (fig. 3, *b*) latior quam longior, retrorsum vix angustatus; marginibus anguste nigro limbatis; lateralibus rectis, anteriore leviter convexo; disco testaceo, rugoso; fascia media longitudinali fusco-nigra. Meso- et metanotum ferruginea, nitida.

Abdomen superne ocraceum, ad latera obscurius, pilis fulvis; lamina octavi sterniti parum prominente, triangulari, lata; urodiis flavis, flavo pilosis, articulis 2-4 latioribus quam longioribus, ceteris elongatis.

Pedes flavi, tibiis superne ad basim tarsisque totis fuscis.

Alae hyalinae; membrana levissime fulvo tincta, fortiter iridea; reticulatione fusca, costa et subcosta et venulis costalibus flavis; fere 2 venulis

apicalibus ultra subcostae apicem; sectore radii bis furcato ultra anastomosim.

Ala anterior fere 6 venulis procubitalibus, 4 cubitalibus.

Ala posterior (fig. 3, *c*) cellula radiali lata, brevi, multo breviore suo pedunculo, saltem in margine posteriore; margine anteriore leviter concavo; fere 4 venulis procubitalibus.

Long. corp. ♀	8	mm.
— al. ant.	14	»
— — post.	11,7	»

Patria. Tokyo, junio de 1916.

La recibí juntamente con otro ejemplar, asimismo ♀, de *Neoperla nipponensis* Mac Lachl., a la cual se parece tanto en lo exterior, especialmente en el tamaño y en la forma de las alas, que se hace muy conveniente notar algunas diferencias de ambas.

En la *nipponensis* los ojos son sensiblemente mayores y más largos; los estemas asimismo mayores y menos distantes de aquéllos.

El protórax totalmente distinto en la forma, notoriamente trapezoidal (fig. 3, *a*), mucho más ancho por delante, como bien dice Mac Lachlan en la descripción original (Trans. Entom. Soc. London, 1875, p. 172): «pronotum much broader than long... anterior angles sharp».

La lámina del octavo esternito mucho más larga, prolongada en triángulo casi equilátero.

La celda radial del ala posterior más estrecha, etc.

16. **Isoperla Suzukii** Okam. Tokyo, 1916.

TRICÓPTEROS

Familia Frigánidos.

17. **Neuronia regina** Mac Lachl. Nikko, septiembre de 1916.

18. **Neuronia phalaenoides** L. Provincia de Teshio, julio de 1915.

19. **Neuronia fulvipes** Mats. Kioto, abril de 1914.

20. **Phryganea japonica** Mac Lachl. Kioto, agosto de 1914.

21. **Phryanea ulmerina** sp. nov. (fig. 4).

Phryganea sp. Ulmer, Trichopteren, 1907, p. 3, fig. 9, 10.
Similis *variae* F., major.

Caput testaceum, fulvo pilosum; facie pallido pilosa; oculis fuscis; maculis juxta ocellos nigris.

Thorax superne fuscus; pronoto pilis longis fuscis albidisque hirto; inferne testaceus, pilis fulvis.

Abdomen superne fusco-ferrugineum, inferne fusco-griseum, pilis fulvis; pilis marginis posterioris ultimi tergiti longis, fulvis, vel basi fuscis; cercis inferioribus ♂ longis, cylindricis, adscendentibus, testaceis, fulvo pilosis, in tertio apicali furcatis, ramis arcuatis, divergentibus, inferiore breviore, fusco.

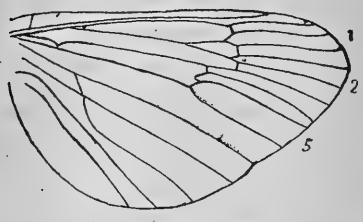


Fig. 4
Phryganea ulmerina ♂ Nav. Ala posterior (Col m.).

Ala anterior membrana fulvo tincta; tota fusco marmorata, punctis maculisve quasi tres fascias formantibus, mediam longitudinalem ab origine procubiti ad alae apicem, ante medium et ad medium alae ampliatam; aliam transversam, extrorsum convexam, a margine costali citra stigma ad posteriorem; aliam imperfectam ultra stigma.

Ala posterior (fig. 4) hyalina, ad apicem ab apice subcostae usque ad furcae 5 fusco limbata, limbo aliquot areolas, singulas in areis apicalibus I et II liberante.

Long. corp. ♂	14,5 mm.
— al. ant.	18,5 »
— — post	14,5 »

Patria. Kioto, junio de 1916.

Familia Limnofílidos.

22. **Nemotaulius brevilinea** Mac Lachl. Sapporo, agosto de 1917; Kioto, septiembre de 1915.

23. **Glyphotaelius admorsus** Mac Lachl. Huga, abril de 1914; Kioto, junio de 1915.

24. **Limnophilus fuscovittatus** Mats. Sapporo, agosto de 1917.

25. **Limnophilus affinis** Curt. Sapporo, junio de 1916.

26. **Limnophilus correptus** Mac Lachl. Sapporo, 10 de julio de 1918.

Nakahara (Can. Entom., 1914, p. 93) dice: «Time of appearance.— Unknown.» Con esta captura se sabe ya que aparece al menos en julio.

27. **Limnophilus amurensis** Ulm. Sapporo, agosto 1916. También de esta especie escribió Nakahara (loc. cit.): «Time of appearance.— Unknown.»

28. **Stenophylax festivus** sp. nov. (fig. 5).

Caput fuscum; fronte testacea; oculis fuscis; ocellis prominulis; verrucis posterioribus transversis, angustis, testaceis; palpis testaceis, apice articulorum anguste fusco; antennis testaceo-ferrugineis, fusco annulatis.

Thorax fuscus; pronoto testaceo, pilis fulvis.

Abdomen superne fuscum, inferne testaceo-ferrugineum, sublaeve, pilis fulvis; lamina supraanali ♀ testacea.

Pedes fulvi, nigro setosi; coxis testaceo-ferrugineis; apice articulorum tarsorum vix fuscato.

Alae apice rotundatae; cellula discali longiore suo pedunculo; reticulatione fulvo-pallida; pilis pallidis.

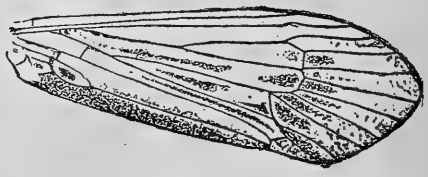


FIG. 55.
Stenophylax festivus ♀ Nav. Ala anterior (Col. m.).

Ala anterior (fig. 5) lata; membrana leviter fulvo tincta; macula grandi albida ad thyridium; striis longitudinalibus fuscis, ad basim cellularum apicalium II, IV, V, VI, VII, in area intermedia, ad maculam thyridialem interrupta, nygmate ibidem sensibili et in sequentibus; in postcubitali pallidiore, in marginali latiore et obscuriore; in cellulis basilaribus macula elliptica; ad apicem etiam leviter umbrata.

Ala posterior hyalina, ad apicem leviter fusco tincta; nygmate in furca apicali 2 bene visibili, fuscescente.

Long. corp. ♀	.....	12,4 mm.
— al. ant	.....	16,3 »
— — post	.....	14 »

Patria. Sapporo, mayo de 1916 (Col. m.).

29. **Nothopsyche ruficollis** Ulm. Kioto, octubre de 1916.

Familia ODONTOCÉRIDOS.

30. **Perissoneura paradoxa** Mac Lachl. Kioto, mayo de 1917.

Familia Filopotámidos.

31. **Stenopsyche marmorata** sp. nov. (fig. 6).

Caput fuscum, griseo pilosum; oris margine et palpis testaceis; antennis ala anteriore multo longioribus in ♂, testaceis, ad articulationes fusco annulatis, apicem versus fuscescentibus.

Thorax testaceo-ferrugineus, albido pilosus.

Abdomen subfuscum, inferne pallidius; ♂ (fig. 6) lamina supragenitali triangulari elongata, ad marginem lateralem ante medium dente armato erecto corniformi (fig. 6, *b*); cercis cylindricis, tenuibus, testaceis, superiore duplo longiore; stylo copulatoris tenui, ad apicem extrorsum armato (figura 6, *b*).

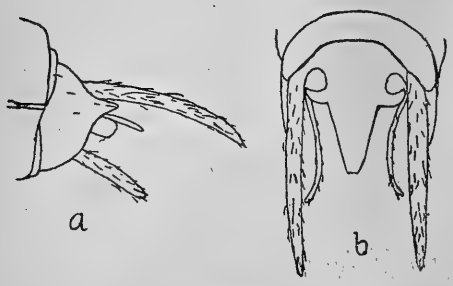


Fig. 6
Stenopsyche marmorata ♂ Nav. Extremo del abdomen: *a*, de lado; *b*, visto por encima (Col. m.).

Pedes fulvo-testacei; tibiis anterioribus medio et apice fusco maculatis; tibiis mediis ♀ subtotis fusco-nigris, ad articulationes fulvo-testaceis; tibia etiam anteriore medio pallida, hoc est, fulvo-testacea; tibiis tarsisque ultimis in utroque sexu fere immaculatis.

Ala anterior angusta, apice elliptice rotundata; membrana tota atomis fuscis dense respersa, fere uniformiter in ♂, in ♀ quasi strias fuscas ad cubitum plagasque pallidiores in disco formantibus; in utroque sexu in area posteriore pallidioribus vel subobsoletis.

Ala posterior membrana leviter albido tincta, ad tertium apicale in ♀ leviter fuscata.

	♂	♀
Long. corp.	14 mm.	19 mm.
— al. ant.	23 »	28,6 »
— — post.	15,5 »	20,8 »
— anterior	36 »	28 »

Patria. Sapporo, julio de 1916; Kioto, octubre de 1915; Nikko, septiembre de 1916 (Col. m.).

Zaragoza, 23 de noviembre de 1919.

Estudio histórico, crítico y experimental sobre la constitución del agua oxigenada y sus derivados

por

Antonio Ríus y Miró

(Conclusión.)

Parte experimental

Reducción del perfosfato potásico.—El estudio de la reducción del ácido persulfúrico, o de sus sales, no ofrece interés, porque, dada la inestabilidad de dicho ácido pirosulfúrico y de los pirosulfatos, si el producto de la reacción fuese el ácido sulfúrico o alguna de sus sales, no podría deducirse con seguridad ninguna consecuencia. En cambio, los pirofosfatos son suficientemente estables y fáciles de caracterizar, por lo cual decidimos operar con el perfosfato potásico [F. Fichter y A. Ríus, *Helvetica Chimica Acta 2,* 3]. Habría sido conveniente operar en un disolvente no acuoso, tal como el amoníaco, y emplear un reductor que, al actuar como tal, no produjese agua; como, por ejemplo, el sodio o potasio metálicos; desgraciadamente, los fosfatos alcalinos son insolubles en aquel disolvente. El empleo del ácido fosfórico queda excluído, por la facilidad con que se transforma en monoperfosfórico. Con el fósforo y el anhidrido sulfuroso no hemos podido llegar a ningún resultado, porque la reacción es demasiado lenta; además, con SO_2, la acidez creciente puede favorecer la hidrólisis del pirofosfato, y con el fósforo el problema analítico es complicadísimo. El IK es ya oxidado, aunque lentamente, en disolución acética doble normal; además, se puede recurrir al cloruro bárico como reactivo de los pirofosfatos, que en disolución acética los precipita, y no a los ortofosfatos ni a los perfosfatos. La sensibilidad de esta reacción, según hemos comprobado, es suficiente para descubrir el ácido pirofosfórico en presencia del ácido ortofosfórico, que hubiese podido formarse por hidrólisis durante la reacción. Sin embargo, en ningún caso se pudo observar la formación de precipitado, y, en cambio, acidulando con ácido nítrico, para precipitar el exceso de ioduro potásico con un exceso de nitrato argéntico, el líquido filtrado da un precipitado amarillo al neutralizar, lo cual demuestra la presencia del ión PO_4'''.

En la reducción con el ácido iodhídrico debe formarse agua, que en estado naciente (si vale esta palabra) podría actuar enérgicamente como hidrolizante, ocasionando la transformación total del pirofosfato en ortofosfato. Para evitar esta objeción, que podría hacérsenos, hemos ensayado el empleo del sulfuro de plomo, del hidróxido de hierro y del hidróxido de cobalto como reductores. La reacción con el primero es bastante lenta; en cambio, con los otros dos reductores se puede operar en frío, rápidamente y en disolución alcalina. Después de filtrar, hallamos siempre ortofosfato sin la menor traza de pirofosfato. Por lo tanto, se puede afirmar que la reducción del perfosfato potásico conduce al ortofosfato.

Reducción del peróxido de benzoílo.—Dada la estabilidad del anhidrido benzoico, ninguno de los perácidos conocidos puede reemplazar al peróxido de benzoílo para estudiar el producto de su reducción. Como disolventes podíamos emplear el éter, el benceno y el sulfuro de carbono. Como reductores que, al ser oxidados, no produzcan agua o una base que puede dificultar el estudio del producto de la reacción, hemos ensayado el fósforo ordinario, el fósforo rojo, el arsénico metálico y el sulfuro de plomo. El peróxido de benzoílo fué preparado siguiendo las instrucciones dadas por Pechmann [*Ber.*, *27*, 1511].

Reducción con fósforo blanco. — En 172 gramos de sulfuro de carbono disolvimos 44 gramos de peróxido de benzoílo y 0,37 gramos de fósforo blanco (calculado en el supuesto de que actúe como trivalente, y, por lo tanto, probablemente en exceso), disuelto previamente en 3 c. c. de sulfuro de carbono. Calentamos durante unas tres horas, en un matraz provisto de refrigerante ascendente, para evitar la pérdida de disolvente. Una parte pequeña del líquido (1,5 c. c.) se evaporó cuidadosamente en un baño de agua a 50° C. El residuo sólido fundió a 103° C., y consistía simplemente en peróxido de benzoílo no modificado, que debe fundir a 103°,5 C. De consiguiente, puede afirmarse que, a la temperatura de ebullición del disolvente, el fósforo no reduce al peróxido de benzoílo. Si la evaporación del sulfuro de carbono se hace en el baño de María, al desaparecer todo el disolvente prodúcese una violentísima explosión. Esto nos hizo pensar que, en disolución bencénica, es decir, operando a temperatura intermedia entre la de ebullición del sulfuro de carbono y la del agua, podríamos realizar la reducción con velocidad suficiente, pero sin llegar a ser explosiva. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios; el producto de la reacción presentaba el olor del difenilo, que es un producto conocido de la descomposición del peróxido de benzoílo, y la mayor parte de éste permanecía sin reaccionar.

Reducción con fósforo rojo.—Como disolvente empleamos el benceno; el fósforo rojo, insoluble en este disolvente, se separaba después de la reacción filtrando en caliente, y junto con él se pudo demostrar la presencia del ácido fosfórico mediante la mixtura magnesiana, lo cual prueba que había reacción. Se calentó a la temperatura de ebullición del benceno durante seis horas, coobando el disolvente. El residuo obtenido, después de la evaporación del benceno, se trataba por éter, quedando sin disolver unas escamas blancas, insolubles en el agua, neutras al tornasol, que después de purificadas por cristalización en el benceno presentan el punto de fusión de 299° C. De la parte soluble en el éter, después de evaporación, pudo extraerse una gran cantidad de ácido benzoico con una disolución 0,5 n. y fría de carbonato potásico. La parte no soluble en el carbonato potásico disuelta en alcohol hirvierte, da por cristalización un cuerpo amarillento que funde a 102°-104°, y se descompone, sin carbonización, hacia los 130°; las demás propiedades también concuerdan con las del peróxido de benzoílo.

Reducción con arsénico metálico.—Operamos en condiciones análogas a las anteriores y obtuvimos los mismos resultados. Al lado del cuerpo de punto de fusión elevado, de que antes hemos hablado, aparecen grandes cantidades de ácido benzoico y peróxido de benzoílo sin el menor indicio de que se forme anhidrido benzoico, al menos en cantidad apreciable. Por lo demás, estos resultados son enteramente los mismos que los observados en el ensayo en blanco siguiente: una disolución de peróxido de benzoílo en benceno se mantuvo durante seis horas a la temperatura de ebullición del disolvente. El cuerpo insoluble en el éter fundió a 303° C., y de la parte soluble se extrajo con carbonato potásico una cantidad considerable de ácido benzoico. (Punto de fusión, 116° C. después de una cristalización en agua.)

Reducción con sulfuro de plomo.—En disolución bencénica, y a la temperatura de ebullición del disolvente, el sulfuro de plomo es oxidado por el peróxido de benzoílo, transformándose en un polvo gris, seguramente por la presencia del sulfato de plomo. Los productos obtenidos son enteramente análogos a los descriptos con los otros reductores.

El resultado de estos experimentos es el siguiente: la reducción del peróxido de benzoílo en ausencia del agua, y con cuerpos reductores que por oxidación no den agua, es difícil e incompleta. Se obtiene siempre ácido benzoico y los productos de la descomposición del peróxido de benzoílo. En ningún caso se ha llegado a demostrar la formación de anhidrido benzoico.

Electrólisis del ácido sulfúrico fumante.—Estos experimentos pueden considerarse como una de nuestras tentativas para obtener nuevos perácidos, y también como continuación de las que describimos más adelante respecto de la reacción del ozono con el ácido sulfúrico fumante. Además, nos interesaba demostrar que también es aplicable a la formación electrolítica del ácido persulfúrico la teoría que el profesor Fichter ha expuesto para otras reacciones análogas, según la cual la oxidación electrolítica está precedida de una anhidrisación producida por el ánodo activo.

Nuestros experimentos han demostrado que existe una gran analogía entre la acción del ozono sobre el ácido sulfúrico fumante y la electrólisis del mismo cuerpo.

La dificultad mayor con que hemos tropezado consiste en la imposibilidad de titular con exactitud el ácido de Caro en presencia del persulfúrico, razón por la cual hemos dejado muy incompleta esta parte del trabajo, que sería interesante continuar para resolver alguna de las cuestiones teóricas relativas a la preparación electrolítica del ácido persulfúrico. La resistencia eléctrica del ácido sulfúrico fumante presenta un mínimo bastante bajo para 14-16,7 por 100 de SO_3 libre (2,15 ohmios). Hemos partido siempre de un ácido con el 10 por 100 de SO_3 libre, porque su concentración aumenta considerablemente durante la electrólisis. El ánodo de platino es algo atacado; en cada una de nuestras electrólisis perdíamos aproximadamente 0,5 mgr. Empleábamos el mismo aparato que se utiliza ordinariamente para la preparación del persulfato amónico; es decir, un serpentín de plomo atravesado por una corriente de agua fría y arrollado a las paredes de un vaso de porcelaua porosa que contiene el ánodo, formado por un alambre de platino corto y grueso. Todo este sistema está dentro de un vaso de vidrio que contiene como católito ácido sulfúrico concentrado; el empleo de diafragma es indispensable, porque el electrólito es reducido enérgicamente en el cátodo. Se ensayó, con resultados poco favorables, la electrólisis de ácidos con más del 20 por 100 de SO_3 libre; la resistencia es tan grande que no puede evitarse una elevación considerable de la temperatura en el compartimiento anódico, lo que se traduce por una disminución muy grande del rendimiento. Con el ácido sulfúrico al 10-15 por 100 de SO_3 libre es fácil mantener la temperatura de 20° C.

Empleábamos en cada determinación 100 gramos de anólito, y después de la electrólisis se diluía con hielo, generalmente hasta 220 c. c.; las titulaciones se hacían sobre 25 c. c. simultáneamente por manganimetría, titulando el exceso de sulfato ferroso, y por iodometría. A continuación

van los resultados obtenidos, debiendo advertir que la superficie anódica indicada es sólo aproximada.

N.º	Intensidad en amperios	Superficie anódica en cm.²	Duración de la electrólisis en minutos	Manganimetría en c. c. 0,1021 n.	IODOMETRÍA EN C. C. 0,1201 N. 1.ª titulación	2.ª titulación	Poder oxidante total según la manganimetría en c. c. normales	Observaciones
1	1,5-0,8	0,5	150	29,00	28,34	1,40	23,68	Electrólito diluído hasta 200 c. c.
2	»	0,5	100	13,61	8,45	7,75	13,59	
3	1	0,5	90	5,05	3,54	1,98	9,29	Titulación de 25 c. c. de 10 c. c. diluídos hasta 90.
4	2	0,5	45	16,94	13,70	6,10	16,90	Rendimiento de la corriente 37,5 %.
5	2	1,0	45	9,84	10,53	»	10,04	Dilución hasta 100 c. c. y titulaciones sobre 10 c. c.
6	1,5	1,0	45	7,66	6,46	2,14	6,88	
7	1,5	1,0	45	8,19	2,02	7,68	8,36	Dilución cuidadosa hasta 1.000 c. c. y titulaciones sobre 100 c. c.

Las electrólisis 3.ª y 4.ª, hechas en igualdad de condiciones, con excepción de la intensidad, muestran claramente la influencia enorme de la densidad de corriente. Con el mismo número de coulombios, al duplicar la densidad, el rendimiento en oxígeno activo ha pasado de 9,29 a 16,9 c. c. normales. Comparando los experimentos 3.º y 5.º se puede observar que la concentración de corriente tiene una influencia muy pequeña en el rendimiento. La comparación de los experimentos 6.º y 7.º hace ver cuán poco valor puede atribuirse a las titulaciones por iodometría, que tendrían que dar la relación entre el ácido de Caro y el persulfúrico; en efecto, esta relación pasa de 3,01, que tiene para la electrólisis 6.ª, a 0,263 en la 7.º, y la única diferencia entre estos dos experimentos consiste en que, al diluir el electrólito del 7.º, se hizo vertiéndolo gota a gota y lentamente sobre una cantidad muy grande de hielo en trozos pequeños. Cabe preguntar, por lo tanto, si en el electrólito existía ácido de Caro, o si proviene de la hidrólisis del ácido persulfúrico durante la dilución. Desgraciadamente, es imposible diluir el ácido fumante instantáneamente sin pasar por concentraciones del ácido sulfúrico a las cuales es muy rápida la hidrólisis del ácido persulfúrico, y además, si se llegase a resolver este problema, tropezaríamos con la imposibilidad de titular pequeñas cantidades de ácido de Caro en presencia del ácido persulfúrico. La importancia de esta

cuestión deriva de la teoría admitida para la electrólisis del ácido sulfúrico, según la cual el producto único de la oxidación electrolítica es el ácido persulfurico; el ácido de Caro, que se forma simultáneamente, es el producto de la hidrólisis de aquél. Ahora bien: en el trabajo que, dirigidos por el profesor F. Fichter, practicamos sobre la electrólisis del fosfato potásico, hemos comprobado que, junto al perfosfato, se forma inevitablemente cantidad considerable de monoperfosfato, y que esta formación, en la disolución fuertemente alcalina con que operamos, no puede atribuirse a una hidrólisis, sino que debe serlo a la oxidación electrolítica del primer producto de la electrólisis; es decir, del perfosfato. ¿Es posible extender esta teoría hasta el dominio de la electrólisis del ácido sulfúrico? La estabilidad de los monopersulfatos es demasiado pequeña para que puedan formarse en disolución neutra o alcalina, y, por consiguiente, es imposible una comprobación electrolizando en las mismas condiciones en que nosotros obtuvimos las persales del ácido fosfórico. La electrólisis del ácido sulfúrico fumante parece que debería resolver la cuestión, pues la hidrólisis

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

no puede comprenderse en presencia de un exceso de anhidrido sulfúrico. Cuando hemos querido comprobar si la transformación del ácido persulfúrico en monopersulfúrico era posible en el ácido sulfúrico fumante, encontramos los mismos inconvenientes que para la electrólisis; la cantidad de ácido de Caro hallada disminuye al aumentar las precauciones con que se hace la disolución, y sólo puede afirmarse que, si hay transformación, se efectúa con mucha mayor lentitud que en el ácido sulfúrico ordinario. A continuación describimos uno de los experimentos realizados: en cien gramos de ácido sulfúrico fumante al 10 por 100 de SO_3 libre, se disolvieron 1,5 grs. de persulfato potásico, y al cabo de cuarenta y cinco minutos se diluyó en hielo hasta un litro con las mismas precauciones que en la electrólisis 7.ª, y se hicieron las siguientes titulaciones sobre 100 c. c. Poder oxidante total encontrado por *Manganimetría* = 10,62.

Iodometría: Primera titulación correspondiente al H_2SO_5 = 3,50 c. c.; segunda titulación, que corresponde al $H_2S_2O_8$ = 7,67 c. c. Por lo tanto, puede afirmarse que, si hay transformación, se lleva a cabo mucho más lentamente que en el ácido sulfúrico concentrado ordinario, en el cual la reacción es completa en menos tiempo.

Nos preocuparon también las diferencias que se observan entre las titulaciones hechas por manganimetría, con auxilio del sulfato ferroso, y por iodometría, que también se presentan cuando se oxida con ozono el

ácido sulfúrico fumante. No fué posible elevarlas por encima del 12 por 100 del poder oxidante total. La explicación más racional y sencilla consiste en admitir que el electrólito se sobresatura de oxígeno, y que este cuerpo oxida lentamente el ácido iodhídrico, sin reaccionar totalmente con el sulfato ferroso durante el corto tiempo en que se realiza el análisis con auxilio del permanganato potásico. Las observaciones en que nos apoyamos son las siguientes: 1.ª, las diferencias disminuyen al aumentar el poder oxidante total. En una misma operación, al cabo de cuarenta y cinco minutos de electrólisis, la diferencia entre las dos titulaciones era del 11,1 por 100 del oxígeno activo total, mientras que al cabo de hora y media de electrólisis se redujo al 6,66 por 100; 2.ª, disminuye también con el tiempo. Titulando el electrólito anterior al cabo de cinco horas de terminada la electrólisis, la diferencia es del 5,86 por 100. Esta observación ha sido hecha también en el producto de la reacción del ozono con el ácido sulfúrico fumante. Mientras al cabo de cinco horas el poder oxidante por manganimetría pasa de 15,12 a 14,80 c. c. $^1/_{10}$ n.; la iodometría acusa una pérdida mayor: de 16,20 a 15,71 c. c. $^1/_{10}$ n. De consiguiente, el cuerpo que produce la diferencia es el menos estable, contrariamente a lo que debería pasar si este cuerpo de poder oxidante menor fuese un nuevo perácido del ácido sulfúrico; 3.ª, los experimentos siguientes son todavía más concluyentes. El producto de la electrólisis de 100 grs. de ácido sulfúrico fumante se diluyó hasta 240 c. c., y sobre 25 c. c. de este líquido se encontró:

Con $FeSO_4$ y $KMnO_4$	7,66 c. c.	0,1021 n.
Por iodometría	8,60 »	»

El resto del líquido se dejó en el vacío durante dos horas, introduciendo mediante un tubo capilar, una corriente de anhidrido carbónico; se hicieron las titulaciones siguientes:

Con $FeSO_4$ y $KMnO_4$	7,58 c. c.	0,1021 n.
Por iodometría	7,95 »	»

Al día siguiente se analizó el líquido restante que se había abandonado a la presión ordinaria. Encontramos:

Con $FeSO_4$ y $KMnO_4$	6,72 c. c.	0,1021 n.
Por iodometria	6,66 »	»

Así resulta que las diferencias entre las dos titulaciones son:

Inmediatamente después de la electrólisis	12,2 por 100.
Después del tratamiento en el vacío	4,9 »
Al día siguiente	11,6 »

resultados fáciles de explicar admitiendo una sobresaturación en oxígeno, que desaparece parcialmente en el vacío, y vuelve a aparecer por la descomposición de los cuerpos oxidantes. Por esta misma razón no desaparecen por completo las diferencias en el vacío.

Con disoluciones de ácido monopersulfúrico preparado según Price y Newton Friend [*Journ. of the Chem. Soc., 85,* 1.526], se observan las mismas diferencias, sobre todo cuando una manipulación poco cuidadosa da origen a la formación de agua oxigenada, en cuyo caso se produce oxígeno por la reacción bien conocida:

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2,$$

el cual queda en gran parte disuelto. Véanse los experimentos siguientes practicados a concentraciones de oxígeno activo comparables con las obtenidas por electrólisis:

	C. c. 0,1 n. con $FeSO_4$ y $KMnO_4$	Iodometría	H_2O_2 por manganimetría	Diferencias por 100
I.....	4,53	4,56	0,0	0,66
II.....	4,28	4,98	2,33	16,2
III.....	8,51	9,35	1,95	11,0

Hemos tratado este caso de sobresaturación del oxígeno con algún detenimiento, porque indica claramente cuán falsas pueden ser, en algunos casos, las indicaciones de la iodometría. Dada la facilidad con que se descomponen las disoluciones de ácido persulfúrico y sus análogos, puede afirmarse que el fenómeno de la sobresaturación del oxígeno ha sido la causa de muchos errores cometidos en el estudio de aquellos cuerpos.

ELECTRÓLISIS DEL ARSENIATO Y DEL VANADATO POTÁSICOS: *Arseniato.* Las semejanzas entre los fosfatos y los arseniatos nos hicieron creer en la posibilidad de preparar electrolíticamente el perarseniato potásico. Desde el punto de vista de la disociación electrolítica, esta analogía es tan completa que si la formación electroquímica de los perfosfatos fuese una reacción entre iones, sería muy difícil de comprender el resultado completamente negativo a que hemos llegado, al intentar la formación de perarseniatos, ensayando en las mismas condiciones en que habíamos preparado el perfosfato potásico. Las diferencias más notables son las siguientes: 1.ª El As_2O_5 es ya un oxidante, y nuestros resultados negativos prueban que la formación de un perácido o de una persal derivada de un cuerpo oxidante es difícil o imposible. 2.ª Para el ácido arsénico no existen ni los ácidos ni los derivados análogos a los piro y metafosfóricos, lo cual, admitiendo la teoría electroquímica de que la oxidación primaria sólo se efec-

túa sobre el producto de la anhidrización de los ortofosfatos, explica también por qué es imposible preparar electroquímicamente un perarseniato.

Algunos ensayos preliminares demostraron que el rendimiento de la oxidación electroquímica, si no era nulo, debía ser tan pequeño que no podía comprobarse midiendo la cantidad de oxígeno desprendido en el ánodo. Para el análisis del poder oxidante del producto de la electrólisis debe excluirse el método iodométrico, porque, en disolución ácida, el ácido arsénico oxida sensiblemente el ioduro potásico. En cambio, la oxidación del sulfato ferroso en frío es tan pequeña, que haciendo dos titulaciones de una disolución de este cuerpo, en presencia de cantidades iguales de electrólito, antes y después de la electrólisis, y operando en líquidos de idéntica acidez, pueden reconocerse pequeñas cantidades del nuevo cuerpo oxidante que pretendíamos formar.

Hemos electrolizado disoluciones casi saturadas de arseniato potásico, de composiciones comprendidas entre AsO_4H_2K y $AsO_4HK_2 + 0{,}75KOH$, conteniendo de 1 a 2,5 moléculas de $H_3\,As\,O_4$ por litro. Para evitar la reducción catódica se añadían 0,02 gr. de $K_2\,Cr\,O_4$ por 100 c. c. de electrólito, con lo cual no pudo impedirse por completo la precipitación de pequeñas cantidades de arsénico metálico en el cátodo. Cada 50 c. c. de electrólito contenían, además, 7,25 gr. de fluoruro potásico, para favorecer la oxidación electroquímica. Como ánodo se empleaba un crisol de platino sumergido en una mezcla de sal y hielo. El cátodo estaba constituído por un alambre de platino. Se emplearon intensidades variables desde 0,15 a 0,5 amperios sobre una superficie anódica de unos 25 cm^2. En el caso más favorable la electrólisis de 50 c. c. de un electrólito correspondiente a la composición $K_3AsO_4 + 0{,}5KOH$ con 2,5 moléculas de H_3AsO_4 por litro, empleando 1,5 amperios durante cinco horas, dió un poder oxidante total de 2,20 c. c. $^1/_{10}$ normales. Dada la gran alcalinidad de este electrólito y los resultados obtenidos en la electrólisis del hidróxido potásico, que describimos en este mismo trabajo, puede admitirse que se trata de la formación anódica de agua oxigenada. Los resultados obtenidos en otras condiciones son tan pequeños que pueden explicarse fácilmente por una sobresaturación del electrólito mediante el oxígeno.

Vanadatos.—Los vanadatos no presentan analogía tan perfecta con los fosfatos como los arseniatos; además de ser oxidantes, se diferencian de estos últimos en que existen los piro y metavanadatos, siendo precisamente estos últimos los más estables. A pesar de ello, también nos fué imposible preparar una persal de constitución análoga a la del perfosfato potásico.

Son conocidas varias persales del ácido vanádico obtenidas a partir

del agua oxigenada [BARRESWILL, *Ann Chim Phys.* [3] *20,* 369; G. WERTHER, *J. prakt. Ch., 83,* 195; L. PISSARJEWSKY, *Z. phys. Ch., 40,* 368; P. MELIKOFF y L. PISSARJEWSKY, *Z. anorg. Ch., 18,* 61, *19.* 405; A. SCHEUER, *Z. anorg. Ch., 16,* 284]. Sus propiedades químicas son tan parecidas a las de éste, que no puede excluirse absolutamente la posibilidad de que se trate de compuestos de adición, especialmente en algunas sales de fórmula complicada. En todo caso, estos cuerpos han de tener una constitución muy distinta de la que poseen los perfosfatos, siendo más bien hidropersales. No conocemos ningún dato experimental que permita afirmar la posibilidad de una fácil reducción de estos cuerpos en el ánodo; pero su semejanza con el agua oxigenada la hace presumir, y con ello se comprende que en nuestros experimentos no los hayamos obtenido. Algo análogo pasa con los perboratos, cuya formación electrolítica es un proceso secundario, según más adelante veremos.

Nuestros primeros ensayos fueron hechos con pirovanadato potásico, preparado disolviendo y calentando las cantidades calculadas de metavanadato amónico e hidróxido potásico, al cual se añadía la cantidad acostumbrada de cromato potásico, para impedir la reducción catódica. El electrólito contenía dos moléculas de ácido vanádico por litro. Su reacción era fuertemente alcalina, de tal modo, que en el ánodo de platino no se formaba ozono. Las titulaciones se hicieron del mismo modo que con los arseniatos, y no dieron el más mínimo poder oxidante. Adicionando fluoruro potásico, los resultados son también negativos y se forma un cuerpo blanco, cristalino e insoluble, sin propiedades oxidantes, que contiene fluor. Con metavanadato potásico se forman, en el ánodo, vanadatos ácidos, muy poco solubles, que dificultan la operación; empleando un electrólito de composición comprendida entre las del piro y metavanadato, no se forman sales ácidas; pero el rendimiento de la oxidación continúa siendo nulo. La adición de fluoruros provoca siempre la formación de precipitado.

Las analogías entre los pervanadatos conocidos y los perboratos, desde el punto de vista de sus propiedades químicas, nos han conducido a ensayar el procedimiento estudiado por Arndt para la preparación electroquímica de los primeros. Examinando la bibliografía sobre la electrólisis de los boratos, se llega a la conclusión de que no solamente no se forman perboratos, sino que son descompuestos en el ánodo [TANATAR, *Z. phys. Ch. 26,* 132, *29,* 162; *Z. anorg. Ch., 26,* 345; CONSTAM y BENNET, *Z. anorg. Ch., 25,* 265; BRUHAT y DUBOIS, *Compt. rend., 140,* 506]. Arndt consigue preparar electroquímicamente el perborato sódico con un electrólito que contiene 40 gr. de bórax y 120 gr. de carbonato sódico anhidro por litro, junto con cromato potásico y aceite para rojo turco, que

evitan la reducción catódica. Conforme a estas indicaciones preparamos el electrólito siguiente:

NH_4VO_3	0,767 grs.
NaOH	0,262 »
Na_2CO_3	4,00 »
K_2CrO_4	0,002 »

disuelto en agua, calentando hasta eliminación del amoníaco y añadiendo agua hasta el volumen de 20 c. c.

Electrolizando durante dos horas con un amperio, empleando como ánodo un crisol de platino, se llega a obtener una disolución 0,031 normal en oxígeno activo. Esta concentración no puede aumentarse sin reducir mucho el rendimiento; pues al cabo de cuatro horas de electrólisis sólo se consiguió una disolución 0,037 normal. En cambio, empleando como ánodo un alambre de platino de 0,3 cm.^{2} de superficie, con sólo 0,5 amperios se llegó fácilmente a una disolución 0,1 normal.

Con las sales potásicas el rendimiento es mejor. En efecto, se preparó un electrólito análogo al anterior, substituyendo el hidróxido sódico por la cantidad equivalente de hidróxido potásico. Tomando como ánodo el alambre de platino, con 1,5 amperios, a la temperatura de 10° C., 1 c. c. de electrólito empleaba:

A los	30	minutos	de electrólisis,	1,27	c. c.	de MnO_4K $^1/_{10}$ n.
»	90	»	»	1,18	»	» »
»	180	»	»	1,00	»	» »

debiendo advertir que este poder oxidante se podía titular directamente por manganimetría, después de acidular con ácido sulfúrico diluído. Sin variar la intensidad, invertimos el sentido de la corriente, de manera que actuase de ánodo el crisol de platino en el que estaba contenido el electrólito, y el poder oxidante de 1 c. c. de electrólito bajó en dos horas a 0,53 c. c. de K Mn O_4 $^1/_{10}$ n. No conseguimos mejorar el rendimiento de la electrólisis aumentando la concentración del vanadato.

Como era de esperar, dada la semejanza de los pervanadatos con el agua oxigenada, el procedimiento electrolítico no permite la preparación de aquéllos; si con el perborato sódico le fué posible a Arndt, es debido a la poca solubilidad de esta sal, que cristaliza antes de que su concentración sea suficiente para alcanzar el equilibrio entre la cantidad de sal formada y la destruída por unidad de tiempo en el ánodo. La concentración máxima alcanzada por nosotros depende, sobre todo, de la densidad anódica de corriente; esto nos hizo pensar en la posibilidad de que la forma-

ción electrolítica de los pervanadatos o perboratos fuese un proceso secundario, siendo el primario la formación de percarbonato, que luego reacciona con los vanadatos o boratos, transformándolos en las respectivas persales. Esta reacción sería análoga a la descrita por Bruhat y Dubois *(loc. cit.)*, según las cuales los perboratos oxidan a los vanadatos, sin duda a causa de una diferencia en la disociación de ambas persales.

Dadas las condiciones en que Constam obtuvo el percarbonato potásico, cabe preguntar si en la electrólisis de una disolución de carbonato, a la concentración empleada por Arndt, se puede formar también aquel cuerpo. La electrólisis de 4 gr. de carbonato sódico, disueltos en 20 c. c. de agua, nos dió fácilmente una disolución 0,25 n. de oxígeno activo, con la cual no pudimos comprobar directamente si reaccionaba con el bórax, porque la concentración de oxígeno activo era todavía inferior a la que corresponde a la solubilidad del perborato sódico. Una prueba indirecta de esta reacción está en el hecho, observado por nosotros, de que la estabilidad del poder oxidante obtenido por electrólisis de disoluciones diluídas de carbonato sódico, aumenta considerablemente con la adición de pequeñas cantidades de bórax, conforme lo exige la mayor estabilidad de los perboratos en comparación con la de los percarbonatos. Una disolución de carbonato sódico electrolizada se dividió en dos partes, a una de las cuales se le añadió el 1 por 100 de bórax; las titulaciones siguientes fueron hechas directamente, por manganimetría, sobre 5 c. c. del líquido previamente acidulado.

Tiempo	Sin bórax	Con el 1 por 100 de bórax	
0.....	6,03	»	c. c. $KMnO_4$ $^1/_{10}$ n.
60 minutos.....	1,39	2,77	» » »
18 horas.....	0,00	0,61	» » »

Hemos comprobado también que la electrólisis del borato potásico, que hemos preferido al sódico por su mayor solubilidad y porque se ha demostrado, en muchos casos, que los iones $K^{\cdot}$ favorecen la oxidación electrolítica, no conduce a la formación de perboratos, cualquiera que sea la relación entre la base y el ácido, y aunque se añada fluoruro potásico, si no se halla presente una cantidad considerable de carbonato.

Sobre el ácido persilícico y los persilicatos.—A. Komarowski [*Chem. Ztg. 38,* 121] obtuvo un cuerpo con el 12 por 100 de oxígeno activo mezclando perhidrol Merck con un hidrogel de ácido silícico. El he-

cho de que presente todas las reacciones del agua oxigenada hace sospechar que se trata de un compuesto de adición o de un perhidrogel (hidrogel en el que una parte del agua ha sido reemplazada por agua oxigenada). Sólo induce a creer en la posibilidad de un verdadero perácido su descomposición espontánea, con desprendimiento de ozono.

E. Jordis [*Chem. Ztg. 38*, 221] observó que al acidular con ácido clorhídrico una disolución de vidrio soluble, que había sido expuesta al aire durante algunos años, se produce cloro. H. Ditz [*J. prak. Ch.* [2] *92*, 412] atribuye este desprendimiento de cloro a impurezas y a la formación de nitritos, a expensas del nitrógeno atmosférico.

Según Jordis, en el trabajo citado, Constam comprobó que en la electrólisis de los silicatos alcalinos hay gasto de oxígeno, referencia que no hemos podido hallar. Becquerel [*Comp. ren*, *53*, 1196], por electrólisis del silicato potásico, obtiene sílice en el ánodo, dotada de notables propiedades, pero no oxidante. Para ser completos citaremos también un trabajo en el que se pretende haber formado silicio por electrólisis con corriente alterna de una disolución de silicatos alcalinos entre electrodos de plata [*Z. Elektroch.*, *12*, 48]. Véase también Linder y Picton [*J. Chem. Soc. 71*, 568].

Nuestros ensayos para obtener electrolíticamente un persilicato han sido hechos con el silicato potásico. El vidrio soluble comercial, por contener demasiado ácido silícico, no puede someterse a una electrólisis prolongada, pues el ánodo se recubre de sílice, que aumenta mucho la resistencia. Además, contiene bastante cloro, que podría transformarse en hipoclorito. Las titulaciones no pueden hacerse por iodometría, porque el oxígeno, disuelto o en sobresaturación, pone siempre iodo en libertad; sin embargo, este procedimiento nos ha permitido comprobar que, fuera del poder oxidante titulable por manganimetría, no queda más que un residuo de oxígeno activo, tan pequeño, que puede explicarse por el coeficiente de solubilidad del oxígeno gaseoso.

Por calcinación de la sílice gelatinosa y repetidos lavados, hasta la eliminación total del ácido clorhídrico con que se había precipitado, se preparó el anhidrido silícico, que se disolvía fácilmente en la cantidad de hidróxido potásico calculada. Al electrólito se le añadía cromato potásico para impedir la reducción catódica y fluoruro de la misma base, sin el cual en ningún caso se pudo observar la formación de poder oxidante. Se hicieron algunos ensayos con diafragma, que no pudieron proseguirse mucho tiempo porque se formaba sílice en el ánodo. Se empleaban de preferencia disoluciones concentradas, porque con ellas eran de esperar los resultados más satisfactorios, llegándose a 20 gr. de anhidrido silícico por

100 c. c. de electrólito. Las disoluciones diluídas no dieron más que resultados negativos. La relación $\frac{SiO_2}{KOH}$ debía ser siempre inferior a la unidad, para impedir la precipitación de sílice en el ánodo. Los resultados obtenidos, en cuanto a la formación de oxígeno activo, son enteramente comparables, aunque inferiores, a los que vamos a describir al tratar de la formación anódica del agua oxigenada, lo cual indica que es este cuerpo el formado y no un persilicato.

Formación de agua oxigenada en el ánodo.—Al intentar la preparación electrolítica de persilicatos hicimos algunas observaciones que nos llevaron a pensar en la posibilidad de que los rendimientos en oxígeno activo fuesen debidos a la formación de agua oxigenada, independientemente del silicato potásico empleado, y sólo en relación con la alcalinidad que por hidrólisis poseían los electrólitos. Un primer ensayo demostró el acierto de esta presunción, y una serie de ensayos preliminares, que no describimos porque sólo tuvieron carácter cualitativo, nos condujeron a los siguientes resultados:

1.° La formación de agua oxigenada se efectúa en el ánodo. (El empleo de un diafragma no impide la reacción.)

2.° La presencia de agua oxigenada no puede demostrarse ni con la reacción de Barreswil ni con la del ácido titánico, pues ambas reacciones no se realizan en presencia del ácido fluorhídrico, conforme hemos podido comprobar por un ensayo directo. En cambio, puede titularse sin inconveniente por manganimetría y por iodometría, siendo de preferir el primer procedimiento, dada su mayor exactitud y rapidez. Al acidular el electrólitro, que para evitar la reducción catódica contenía una pequeña cantidad de cromato potásico, se podía observar un notable desprendimiento gaseoso, no atribuíble al ácido carbónico, porque no se efectuaba si antes se calentaba para descomponer al agua oxigenada. Esta descomposición en una disolución tan alcalina es muy rápida y se produce a temperatura relativamente baja, con desprendimiento gaseoso considerable. Todas estas propiedades concuerdan con las del agua oxigenada.

3.° Dos electrólisis, practicadas en igualdad de condiciones, demostraron que sin fluoruro potásico no se forma agua oxigenada.

4.° Con un electrólito de composición tal que no dé rendimiento, tampoco lo da si se le añaden cantidades de carbonato potásico muy considerables respecto de las impurezas posibles, lo cual prueba que la reacción observada por nosotros no tiene nada que ver con la formación de un percarbonato.

5.° Durante la electrólisis no se puede observar la formación de ozono.

Los ensayos que para evitar la posibilidad de la formación de percarbonatos se hicieron con electrólitos absolutamente libres de ácido carbónico dieron resultados tan discordantes, que nos obligaron a aceptar para la concentración del hidróxido potásico un papel muy importante. Operando en ausencia de K_2CrO_4, que, como es sabido, en disolución alcalina destruye catalíticamente el H_2O_2, la influencia de la concentración del KOH es menor, aunque muy sensible, conforme lo prueban los experimentos que describimos a continuación. El electrólito se preparó disolviendo 60 gramos de hidróxido potásico puro, de Merck, para análisis, en poca agua y añadiendo un exceso de una disolución saturada en caliente de hidróxido bárico. Al día siguiente se decantaron 76 c.c., a los cuales se añadió 20 grs. de fluoruro potásico. Todas estas operaciones se hicieron tomando las precauciones necesarias para evitar la carbonatación. Con agua hervida se preparó una disolución de fluoruro potásico a la misma concentración que la anterior, pero sin KOH, la cual, mezclada en diferentes proporciones con la primera, permite obtener concentraciones variables de la base, permaneciendo constante la del fluoruro. Como aparato electrolítico se empleó un frasco de boca ancha cerrado con un tapón atravesado por os electrodos, un termómetro y un tubo de desprendimiento provisto de KOH en trozos, para evitar la entrada de CO_2. El cátodo de hierro estaba introducido en un pequeño vaso de porcelana porosa. El ánodo era un alambre de platino. Se empleaban 25 c.c. de anólito y las titulaciones se hacían sobre 5 c.c. con $KMnO_4$ $^1/_{10}$ n.

N.º	Normalidad en KOH del electrólito	Poder oxidante de 5 c.c. en c. c. normales	Intensidad en amperios	Densidad de corriente en amperios por cm.²	Tiempo en minutos	Temperatura
1	9,84	0,715	1,5	0,71	30	2-4° C.
2	8,81	0,760	1,5	0,71	30	2-4° C.
3	6,78	0,830	1,5	0,71	30	2-4° C.
4	6,14	0,840	1,5	0,71	30	2-4° C.
5	4,10	0,400	1,5	0,71	30	2-4° C.
6	1,72	0,350	1,5	0,71	30	2-4° C.
7	6,34	0,660	1,5	1,4	30	5-7° C.
8	6,34	0,985	0,75	0,35	60	2-4° C.
9	6,34	0,750	0,75	0,35	30	2-4° C.
10	6,34	0,760	0,40	0,19	60	2-4° C.

El rendimiento máximo observado en la electrólisis núm. 9 es del 5,35 por 100 respecto de la cantidad de electricidad, y corresponde a una concentración media del electrólito. Dentro de los límites en que hemos operado, el rendimiento en H_2O_2 disminuye al crecer la densidad de corrien-

te, como lo prueba la comparación de las electrólisis 3, 7, 8 y 10. Comparando los rendimientos obtenidos en los experimentos 8 y 9, se ve que en los primeros momentos de la electrólisis el rendimiento es mucho mayor, pues, en igualdad de condiciones, en los primeros treinta minutos es del 5,35 por 100, mientras que electrolizando durante una hora sólo se consigue el 3,50 por 100, lo cual se comprende fácilmente si se tiene en cuenta que el H_2O_2 es destruída en el ánodo tanto más rápidamente cuanto mayor es su concentración [TANATAR, *Ber. 36*, 199], y que, por lo tanto, ha de existir un máximo para la concentración que puede alcanzarse electrolíticamente.

Durante la electrólisis de la disolución más concentrada de KOH, hemos podido observar una coloración amarilla del electrólito que mencionaron E. G. Riesenfeld y B. Reinhold. En las disoluciones diluídas sólo pudo observarse una ligera coloración del ánodo, que algunas veces se extendía algo lejos, desapareciendo pronto. La intensidad de esta coloración no presenta ninguna relación con el rendimiento.

ENSAYOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA. *A. Con el plomo tetravalente.*— Sobre la posibilidad de que el plomo tetravalente oxide al ácido sulfúrico hay el antecedente desfavorable de que, según Mugdan [*Z. f. Elektroch 6,* 309], el ácido persulfúrico se descompone en contacto con la placa positiva de un acumulador, con desprendimiento de oxígeno ozonizado. Asimismo Elbs y Fischer [*Z. f. Elektroch 9*, 343] encontraron que el sulfato plúmbico reacciona con el ácido de Caro y con el ácido persulfúrico, transformándolos en H_2SO_4 y $PbSO_4$, con desprendimiento de oxígeno. Era de esperar, en consecuencia, que si la reacción fuese realmente efectiva, el producto sería descompuesto por el oxidante que todavía no hubiese reaccionado.

Por esta causa hemos dejado sin explorar tal reacción, ya algo estudiada indirectamente por algunos autores que han creído o han negado que el ácido persulfúrico desempeñe cierto papel en los acumuladores de plomo.

En cambio, sobre la oxidación del ácido fosfórico con el plomo tetravalente no hemos hallado ninguna indicación bibliográfica, y por ello practicamos algunos ensayos con estos cuerpos. Hemos partido del sulfato del plomo tetravalente, cuya preparación y propiedades, así como las de algunas otras sales, pueden verse en la bibliografía original [K. ELBS, *Z. Elektroch 6,* 47; K. ELBS y F. FISCHER, *Z. Elektroch 7,* 343, ELBS y NÜBLING, *Z. Elektroch 9*, 780].

Con objeto de preparar la mayor cantidad posible del sulfato plúmbico, que se separa al cabo de algunos días en estado de máxima pureza, nos

apartamos algo de las instrucciones que Elbs da para el montado de su aparato, empleando un volumen de anólito mucho mayor. Nos servimos de un pequeño vaso de porcelana porosa como compartimento catódico, en el cual colocábamos el cátodo, formado por una lámina de plomo. Este vaso estaba dentro de otro de vidrio, de un litro de capacidad, en el que colgaban los ánodos, formados por dos placas de plomo de 5×10 cm.^{2} El volumen del anólito era de 750 c. c., y estaba constituído por ácido sulfúrico de la concentración recomendada por los autores y del tetrasulfato de plomo, enfriado mediante un serpentín de vidrio atravesado por una corriente de agua fría, lo que permite operar con grandes intensidades sin calentamiento excesivo. Al cerrar el circuito se obtuvo una corriente cuya intensidad bajó en unos segundos hasta una décima de amperio, y que no pudo aumentarse empleando la canalización de 72 voltios. Fué inútil variar la concentración del ácido sulfúrico o la temperatura del electrólito, y todas las observaciones nos condujeron a aceptar que estábamos delante de un caso de pasividad, no descrita hasta ahora. Para destruirla recurrimos con éxito a la adición de 3 c. c. de ácido clorhídrico 2-n. para 750 c. c. de anólito. Se observó que la intensidad de la corriente aumentaba progresivamente hasta obtener, con 12 voltios, 5 a 7 amperios. Al principio hay desprendimiento de cloro, y luego sólo puede percibirse el olor característico del ozono.

El sulfato del plomo tetravalente así preparado se secó, una sola vez, sobre un plato de porcelana porosa y se trató con ácido fosfórico de densidad 1,7, en gran exceso. Al diluir se obtiene una jalea muy espesa, comparable al engrudo de almidón, que se coaguló fácilmente calentando con una cantidad considerable de acetato sódico, se filtró y lavó hasta que el precipitado empezó a hidrolizarse. Esta hidrólisis no se produce en tanto que los líquidos de lavado contienen todavía ácido fosfórico, aun cuando se caliente hasta la ebullición. El precipitado se secó sobre un plato de porcelana porosa, y luego en el desecador al vacío con ácido sulfúrico; 0,1632 gramos de este cuerpo emplearon una cantidad de ácido oxálico correspondiente a 5,36 c. c. de $K\,Mn\,O_4$ 0,1115—n., lo cual equivale a 0,5979 c. c. normales. (Calculado para la misma cantidad de $Pb(PO_4H_2)$ que fué preparado electrolíticamente por Elbs y Nübling: 0,548 c. c. normales.) El poder oxidante y la dificultad de la hidrólisis del cuerpo obtenido concuerdan bastante bien con el fosfato plúmbico descrito por los autores citados. Sin embargo, cuantitativamente no es posible decidir si se trata realmente del fosfato del plomo tetravalente o del perfosfato del plomo divalente; en efecto, la diferencia entre $Pb(PO_4H_2)_4$ y $Pb(P_2O_8H_3)_2$ es demasiado pequeña para ser descubierta por el análisis

de una substancia inevitablemente impura, a causa de no ser posible preparar el sulfato plúmbico puro, ni tampoco evitar la hidrólisis del cuerpo obtenido. Cualitativamente es posible comparar sus propiedades con las del perfosfato de plomo, preparado por precipitación, mediante el perfosfato potásico y el acetato de plomo. El cuerpo así obtenido se colorea débilmente de pardo cuando se lava; pero una hidrólisis profunda no es advertida ni en frío ni en caliente, en disolución sulfúrica o con agua. El sulfato manganoso, en disolución muy diluida, da solamente una ligerísima coloración. En cambio, el cuerpo obtenido con el sulfato del plomo tetravalente y el ácido fosfórico se hidroliza enérgicamente en cuanto desaparece el exceso de ácido fosfórico, o cuando se trata cor ácido sulfúrico diluído.

La transformación de las sales manganosas en ácido permangánico es rápida y muy enérgica, bastando cantidades insignificantes del fosfato tetraplúmbico para obtener una coloración muy visible. Las propiedades tan diferentes de estos dos cuerpos nos hacen creer que tienen constitución distinta y que, por lo tanto, en la reacción estudiada no se forma un producto de oxidación del ácido fosfórico, sino un fosfato del plomo tetravalente. Este cuerpo es fácil de prepara', tal como lo hemos descripto, y constituye un caso notable de coloide en un medio fuertemente ácido.

También puede obtenerse disolviendo por pequeñas porciones peróxido de plomo en ácido fosfórico concentrado y caliente: se obtiene un líquido claro, dotado de propiedades oxidantes enérgicas, que oxida las sales manganosas hasta ácido permangánico. Añadiendo un exceso de acetato sódico, se separa el fosfato del plomo tetravalente con las propiedades descriptas más arriba. Según Elbs y Fischer [*Z. f. Elektroch, 9,* 343], también es posible preparar algo de sulfato plúmbico con minio o peróxido de plomo y ácido sulfúrico concentrado, reacción enteramente análoga a la que acabamos de describir.

B. Con peróxido de níquel. — C. Tubandt y W. Fiedel [*Z. f. anorg. Ch., 72,* 219] creen que cuando se disuelve el peróxido de níquel en ácido fosfórico concentrado, se forma ácido monoperfosfórico. Según dichos autores, se obtiene un líquido de propiedades oxidantes muy enérgicas, que no desaparecen calentando en el baño de María durante media hora; sin embargo, no consiguieron demostrar la reacción de las sales manganosas, que tan sensible es para los perácidos del fósforo. Como la oxidación del ácido fosfórico, llevada a cabo por este procedimiento, está en contradicción con nuestros repetidos ensayos negativos con otros oxidantes, nos ha parecido necesario comprobarla.

El peróxido de níquel lo hemos preparado siguiendo las instrucciones de Bellucci y Clavari [*Atti dei Lincei, 14,* 234; *Gaz. chim. ital., 36,* I, 58], con sulfato de níquel en presencia de un grande exceso de carbonato potásico y bromo. Las precauciones necesarias para expulsar totalmente e exceso de hipobromito nos han impedido obtener el peróxido de níquel correspondiente a la fórmula NiO_2; durante el lavado es inevitable una descomposición parcial que no nos preocupó mucho, porque Tubandt y Riedel operaron con un peróxido lavado en agua caliente y, por lo tanto, seguramente muy pobre en oxígeno activo. El análisis del precipitado húmedo nos dió los resultados siguientes: 1,9465 grs. emplearon 34.86 c. c. de $Na_2S_2O_3$ 0,1021-n. y dieron por precipitación, mediante un exceso de KOH, lavado y calcinación del precipitado, 0,1800 grs. de NiO. La relación entre el oxígeno activo y el óxido de niquel es 0,738. Teóricamente, para Ni_2O_3 debería ser 0,5, y para NiO_2, 1. Disolvimos 1,4511 grs. del peróxido húmedo, cuyo análisis hemos indicado, en 20 c. c. de ácido fosfórico de densidad 1,7; la disolución se efectúa lentamente con escasa elevación de temperatura y desprendimiento abundante de oxígeno. Al final de ella queda un líquido verde y transparente que, después de diluído, da con el ioduro potásico una cantidad de iodo equivalente a 0,05 c. c. de $Na_2S_2O_3$ 0,1—n., es decir, del mismo orden que la oxidación del ácido iodhídrico por el oxígeno molecular, que debe quedar disuelto. Los mismos resultados se obtienen con ácido fosfórico más diluído, con la sola diferencia de que la disolución del peróxido de níquel requiere mucho más tiempo. Una sola vez pudimos obtener un poder oxidante de 0,15 c. c. 0,1—n., equivaente al 1 por 100 del oxígeno activo que poseía el peróxido de níquel empleado en la reacción.

Resumiendo, podemos afirmar que la oxidación del ácido fosfórico mediante el peróxido de níquel no se realiza.

C. Con el cobalto trivalente. — Partimos del sulfato cobáltico, $Co_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ [MARSCHALL, *Chem. Soc. J.*, *59*, 760], preparado según Erich Müller [*Elektrochemisches Praktikum*, pág. 171]. Se ensayó la oxidación del ácido sulfúrico fumante, la cual es imposible, porque se produce una reacción violentísima, con elevación de temperatura y desprendimiento gaseoso. Con ácido sulfúrico concentrado, la reacción es menos violenta. Al cabo de veinticuatro horas se disolvía el producto de la reacción en hielo hasta 100 c. c., y se titulaba el oxígeno activo mediante el sulfato ferroso y el permanganato potásico. En el caso más favorable se observó un poder oxidante de 0,05 c. c. 0,1 n. Por iodometría se obtienen resultados más elevados, a causa del oxígeno disuelto o en sobresaturación, conforme queda indicado en otro lugar.

D. Con permanganato potásico. — Nos pareció inútil estudiar la acción del ácido sulfúrico diluído sobre el permanganato, porque si hubiese reacción no habría pasado desapercibida hasta nuestros tiempos, y, además, la oxidación química de los hidratos del ácido sulfúrico es demasiado improbable. Con el ácido sulfúrico fumante, muy rico en SO_3 libre, la reacción es en extremo violenta, hasta el punto de producirse llama; en el residuo queda algo de sulfato mangánico que se hidroliza al diluir en agua.

Con ácido sulfúrico concentrado o débilmente fumante, la transformación en sal mangánica es completa en algunos días, cuando se emplea poco permanganato. La investigación de los perácidos del ácido sulfúrico en el producto de la reacción ofrece algunos inconvenientes. Hemos empleado los dos procedimientos siguientes: 1.° Destruíamos el $KMnO_4$ y $Mn^{\cdots}$ con agua oxigenada, y determinábamos el poder oxidante del líquido resultante, después de eliminar en el vacío el oxígeno disuelto, empleando para ello el permanganato potásico en combinación con el sulfato ferroso. 2.° Hallábamos la suma $Mn^{\cdots} + MnO_4' + S_2O_8''$ por manganimetría con sulfato ferroso, y titulábamos con agua oxigenada la suma $Mn^{\cdots} + MnO_4'$. Ambos procedimientos tienen el inconveniente que resulta de la posible reacción entre el H_2O_2 y el ácido persulfúrico en presencia de los iones $Mn^{\cdot\cdot}$ como catalizadores, reacción que, como es sabido, falsea las titulaciones del agua oxigenada en presencia del ácido persulfúrico y monopersulfúrico [J. A. Newton Friend, *J. of the Chem. Soc.*, *85*, 597, 1533; Price y Friend, *J. of the Chem. Soc.*, *85*, 1.526; T. Slater Price y A. D. Denning, *Z. phys. Ch.*, *46*, 89]. De todos modos, si cuantitativamente el procedimiento es defectuoso, es en cambio suficientemente sensible para demostrar cualitativamente la presencia de pequeñas cantidades de ácido persulfúrico en presencia de $Mn^{\cdots}$ y MnO_4', conforme lo probaron algunos ensayos preliminares.

Los resultados obtenidos fueron absolutamente negativos, tanto con el permanganato disuelto en el ácido sulfúrico concentrado, como haciendo reaccionar el SO_3, arrastrado lentamente por una corriente de aire seco sobre permanganato potásico finamente pulverizado y diluído en arena.

La formación de ácido de Caro por este procedimiento es imposible, porque en presencia del ácido sulfúrico concentrado reacciona con el permanganato en exceso, destruyéndose mutuamente. Para ver si era atribuíble a la misma causa la imposibilidad de formar ácido persulfúrico, ensayamos si este cuerpo reacciona también con el permanganato, y nuestros experimentos probaron que, en el ácido sulfúrico fumante con un ex-

ceso de permanganato, la reacción va hasta la destrucción total del ácido persulfúrico.

Reacción del ozono con el ácido sulfúrico fumante. — Según M. Berthelot [*Comp. Rend., 86*, 20], el ácido sulfúrico concentrado no reacciona con el ozono. Schmidlin y Massini [*Ber., 43,* 1169] encontraron que el ozono reacciona con el anhidrido sulfúrico y con el ácido sulfúrico fumante al 20 por 100 de SO_3 libre, dando una mezcla de ácido persulfúrico y ácido de Caro. El ácido sulfúrico concentrado no reacciona, y el monohidrato da una reacción insignificante. Como las indicaciones de estos autores acerca de semejante reacción son muy superficiales, y nuestros ensayos de oxidación, con otros oxidantes, no habían conducido a ningún resultado positivo, decidimos estudiar con mayor detención las condiciones en que el SO_3 reacciona con el ozono.

Disponíamos de un ozonizador Siemens, que permitía obtener, en marcha normal con oxígeno puro y seco, una concentración de ozono del 43 por 1000, expresada en volumen. Para dar al ácido sulfúrico una gran superficie, lo colocábamos en un gran recipiente cilíndrico de vidrio de unos 30 litros de capacidad, cuyas bases poseían una tubuladura que cerrábamos con tapones rodados de pegmatita, uno de los cuales estaba atravesado por el tubo abductor del oxígeno ozonizado. Para hacer más perfecto el cierre, se humedecían los tapones con ácido sulfúrico concentrado, el cual se solidifica pronto al absorber vapores de SO_3. Dentro del recipiente se colocaban perlas de vidrio agujereadas, de unos dos milímetros de diámetro. Una vez lleno de oxígeno ozonizado el recipiente, se introducían con una pipeta 20 c. c. del ácido sulfúrico fumante, y se agitaba para mojar uniformemente todas las perlas de vidrio que se adherían a las paredes internas del recipiente, dándole una gran superficie. En este momento era de observar una gran dilatación del volumen gaseoso, porque la reacción debe ser exotérmica. Terminada ésta, se introducía hielo en trozos menudos para diluir el ácido sulfúrico, y luego se lavaban las perlas y el recipiente, recogiendo las aguas del lavado hasta obtener 200 c. c. de disolución. Las titulaciones se hacían sobre una parte alícuota de este líquido con ayuda del sulfato ferroso y el permanganato potásico. El procedimiento iodométrico daba resultados demasiado elevados, exactamente como hemos descripto a propósito de la electrólisis del ácido sulfúrico fumante, por lo cual atribuímos el error a la misma causa; es decir, a una sobresaturación en oxígeno molecular del ácido sulfúrico. Si en el cuadro siguiente damos los valores observados por iodometría, es para que se pueda formar una idea de la relación entre las cantidades de ácido persulfúrico y ácido de Caro, que sólo tienen un valor muy relativo,

pues durante la dilución del ácido sulfúrico fumante es imposible evitar la hidrólisis parcial del ácido persulfúrico.

N.º	SO_3 libre por 100	Poder oxidante total en c. c. $^1/_{10}$ n. (Manganimetría)	IODOMETRÍA: c. c. $^1/_{10}$ N.		La reacción dura
			$H_2S_2O_8$	H_2SO_5	
1	76,59	1,98	3,42	0,00	6 horas.
2	71,00	3,79	1,79	1,79	6 —
3	66,41	24,64	14,19	13,21	7 —
3 bis.	66,41	25,78	17,95	13,13	6 —
4	66,41	39,16	24,64	16,40	4 —
4 bis.	66,41	128,26	62,42	73,12	5 —
5	57,00	9,15	1,38	7,22	7 —
6	38,21	8,34	2,84	5,92	7 —
7	Monohidrato.	0,00	»	»	7 —
8	H_2SO_4 concentrado.....	0,00	»	»	7 —

Con anhidrido sulfúrico puro se hizo la siguiente determinación: en un tubo de ensayo perfectamente seco se sublimaron unos dos gramos de SO_3, y se colocó dentro de un frasco lavador concéntricamente al tubo por donde llegaba una corriente de oxígeno ozonizado. La otra tubuladura del frasco lavador comunicaba inmediatamente con el recipiente grande de vidrio empleado para el ácido sulfúrico fumante. Una parte del anhidrido sulfúrico fué arrastrado a este recipiente por la corriente gaseosa. Después de dejar pasar la corriente de oxígeno ozonizado durante seis horas, se diluyeron y analizaron separadamente el producto que quedaba en el tubo de ensayo y lo que se condensó en el recipiente inmediato. Los resultados fueron los siguientes:

Poder oxidante total de la parte volatilizada.... 4,05 c. c. $^1/_{10}$ n. de $KMnO_4$.
» » del residuo fijo..... 6,77 » » »

De estos experimentos se deduce que el anhidrido sulfúrico, libre o disuelto en ácido sulfúrico, puede ser oxidado fácilmente por el ozono, en tanto que este reactivo no tiene acción sobre el ácido sulfúrico H_2SO_4, anhidro o diluído. Con los ácidos fumantes se observa un máximo para la facilidad de la oxidación correspondiente al 66,41 por 100 de SO_3 libre, concentración muy poco superior a la del ácido de composición $H_2SO_4 . 2SO_3$, caracterizado por un mínimo en el punto de fusión.

Los experimentos 3 y 3 bis, hechos en idénticas condiciones con algunos días de intervalo, prueban hasta qué punto son reproducibles los resultados. En cambio, los 4 y 4 bis, practicados con sólo 10 c. c. de ácido

sulfúrico fumante, indican la influencia favorable que ejerce la renovación del oxígeno ozonizado; en efecto, el 4 bis fué hecho con una corriente continua de oxígeno ozonizado, mientras que en el 4, como en todos los demás, sólo se renovó dos o tres veces, para no perder tanto SO_3 y poder precisar con mayor exactitud la concentración del ácido fumante, lo cual no es posible en una corriente continua de oxígeno ozonizado.

Reacción entre el agua oxigenada y el ácido percrómico

Barreswill [*Ann. chim. phys.* (3) *20*, 364], al estudiar la reacción que lleva su nombre para el ácido crómico, comprendió que la descomposición del agua oxigenada provocada por los cromatos en disolución ácida no es análoga a la reacción efectuada entre aquélla y el permanganato potásico, pues la cantidad de oxígeno desprendido es mayor que el doble del oxígeno activo contenido en el ácido crómico que reacciona, y, fundándose en la cantidad de oxígeno desprendido por cada átomo de cromo, dedujo que la reacción producíase conforme al mecanismo expresado en las dos ecuaciones siguientes:

I. $$2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O.$$

II. $$Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4O_2 + 4H_2O.$$

La coloración azul, arrastrable por el éter, que se produce durante la reacción, debía ser atribuída a un ácido cuyo anhidrido corresponde a la fórmula Cr_2O_7. Los análisis de la disolución etérea hechos por H. Aschoff [*Jour. f. prakt. Ch. 81*, 401] confirmaron esta fórmula. Por lo demás, la hipótesis de la formación de un perácido, que reacciona posteriormente con un exceso de agua oxigenada, estaba completamente de acuerdo con la idea expuesta por Schönbein [*Jour. f. prakt. Ch. 77,* 136], según la cual «el oxígeno formado en todas las catálisis recíprocas proviene, en una mitad, del agua oxigenada, y en la otra mitad, del cuerpo peroxidado, el ácido permangánico, el peróxido de plomo, etc.»; y si bien las medidas hechas por Aschoff, Berthelot [*Compt. rend. 108,* 25, 175, 477], Carnot [*Compt. rend. 107,* 948, 997], Baumann [*Z. angew. Ch. 1891,* 135], Marchlewski [*Z. angew. Ch. 1891,* 392], Spitalsky [*Z. angew. Ch. 53*, 184], Bach [*Ber. 35*, 872] y otros autores de la cantidad de H_2O_2 destruída por una molécula de cromato no son absolutamente concordantes, se atribuyeron las diferencias a una descomposición espontánea del ácido percrómico y a la dificultad de operar siempre con un exceso de agua oxi-

genada, pues ya Berthelot había observado que la cantidad de oxigeno desprendida es mayor cuando se vierte el ácido crómico sobre la disolución de agua oxigenada que cuando se opera al revés.

Todo parecía indicar que el ácido percrómico, análogamente a los demás perácidos, reaccionaba con su agua oxigenada, cuando E. Riesenfeld [*Berichte der du Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 17*, 1-60; *Ber. 38*, 3578; *41*, 2826, 3536, 3941], después de haber preparado una colección de sales correspondientes a varios perácidos del ácido crómico, cree demostrar que la reacción de Barreswill se cumple en dos fases, formándose en la primera un ácido percrómico, cuya fórmula sería H_3CrO_8, mientras que en la segunda este perácido se descompone, dando oxígeno y una sal del cromo trivalente, conforme especifican las siguientes ecuaciones:

I. $$Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 = 2CrO_8''' + 4H^{\cdot} + 5H_2O.$$

II. $$2CrO_8 + 12H^{\cdot} = 2Cr^{\cdots} + 6H_2O + 5O_2.$$

Mientras la hipótesis de Barreswill exige, como han encontrado otros autores, aproximadamente, que por cada molécula de bicromato se desprendan cuatro moléculas de oxígeno, según Riesenfeld esta relación ha de ser 1 : 5, y, efectivamente, operando con disoluciones diluídas de bicromato potásico y de agua oxigenada, en presencia de cantidades variables de ácido sulfúrico, y cuidando siempre de que el H_2O_2 esté en grande exceso, halla que un átomo de cromo, bajo la forma de ácido crómico, desprende desde 4,6 hasta 6,51 átomos de oxígeno, encontrando números crecientes con la concentración del ácido sulfúrico. Como el último halladó es ya muy superior al que exige su teoría, supone Riesenfeld que, al operar con ácido sulfúrico concentrado, se forma ácido de Caro, menos estable que el agua oxigenada, y cuya descomposición origina el exceso de oxígeno hallado. Prescindiendo de que la estabilidad del ácido de Caro es demasiado grande para explicar las diferencias observadas, hemos hecho experimentos directos que probaron cómo, en las condiciones en que operó dicho autor, la reacción entre el ácido sulfúrico y el agua oxigenada si se realiza: es tan lenta, que no puede apreciarse en lo que dura uno de los experimentos. La explicación más sencilla para el hecho de que una molécula de ácido crómico, en presencia del agua oxigenada, pueda dar más oxígeno del que exige la formación y descomposición espontánea del ácido percrómico más rico en oxígeno que se conoce, consiste en admitir que este ácido percrómico es capaz de reaccionar con el agua oxigenada, de una manera análoga al ácido permangánico. Por esta razón nos pareció interesante repetir los experimentos de Riesenfeld, variando el método

experimental. En lugar de medir directamente el volumen de oxígeno formado, lo cual no ofrece mucha exactitud, o de determinar el ácido crómico necesario para descomponer totalmente una cantidad determinada de agua oxigenada, en cuyo caso es imposible mantener en cada momento un gran exceso de ésta, procedimos a determinar por manganimetría la cantidad de agua oxigenada destruída por un volumen determinado de una disolución de bicromato de concentración conocida. La relación O : Cr_2 que damos en el cuadro siguiente, representa el número de átomos de oxígeno desprendidos por cada átomo de cromo bajo la forma de bicromato potásico, y fué calculada sumando, con los átomos de oxígeno puestos en libertad por el agua oxigenada destruída, los que corresponden al poder oxidante del bicromato empleado, y dividiendo por el número de átomos de cromo contenidos en éste. La disolución de agua oxigenada y ácido sulfúrico se agitaba enérgicamente con un agitador mecánico y el bicromato se introducía mediante una bureta, cuyo extremo inferior estaba sumergido en el líquido con que debía reaccionar. Es evidente que con esta disposición se lograba la máxima rapidez en la mezcla de los cuerpos reaccionantes, mucho mayor que si hubiésemos introducido el bicromato gota a gota, como hacía Riesenfeld. A pesar de todas las precauciones adoptadas, los resultados no son absolutamente concordantes, conforme puede verse en el cuadro siguiente, lo cual prueba la complicación de las reacciones que se producen:

	H_2O_2		H_2SO_4		$K_2Cr_2O_7$		H_2O_2		
N.º	C.c.	C c. de $KMnO_4$ 0,1034 n.	C.c.	Normalidad	C. c.	Normalidad	destruída c. c. 0,1034 n.	O : Cr	La adición del bicromato se hace
1	15	22,94	10	5 n.	5	0,02 n.	1,50	3,82	De una sola vez.
2	15	22,94	10	5 n.	5	0,02 n.	1,83	4,33	Gota a gota, lentamente.
3	15	22,94	10	5 n.	5	0,02 n.	1,81	4,30	En 30 minutos.
4	10	23,99	10	5 n.	11,19	0,01 n.	1,71	4,04	En 15 —
5	10	23,99	10	5 n.	10	0,01 n.	1,63	4,02	En 10 —
6	10	23,94	10	10 n.	10	0,01 n.	1,53	3,86	En 5 —
7	10	23,88	10	10 n.	10	0,01 n.	1,56	3,91	Rápidamente.
8	10	23,88	10	10 n.	10	0,01 n.	1,43	3,72	A 0° C.
9	10	113,60	10	10 n.	20	0,02 n.	6,28	3,92	Lentamente.
10	20	113,60	1	10 n.	20	0,02 n.	7,04	4,38	—
11	20	23,51	1	10 n.	5	0,02 n.	1,67	4,08	—
12	20	23,51	1	2 n.	5	0,02 n.	1,74	4,25	—

Los valores de la relación O : Cr oscilan alrededor de 4, conforme hallaron todos los autores que, antes de Riesenfeld, estudiaron la reacción.

Además, el desprendimiento máximo de oxígeno se obtiene con las disoluciones menos ricas en ácido sulfúrico, lo cual está de acuerdo con la hipótesis de Barreswill; porque siendo la coloración azul mucho menos estable en disolución fuertemente ácida, el ácido percrómico dispone de menos tiempo para reaccionar con el exceso de agua oxigenada, y, por lo tanto, su descomposición espontánea desempeña un papel preponderante, lo que se traduce por un menor desprendimiento de oxígeno.

Como no hemos operado en las mismas condiciones que Reisenfeld, y los valores obtenidos por nosotros no son absolutamente concordantes, no podemos dejar de admitir la posibilidad de que, en determinadas circunstancias, se desprendan hasta 6,5 átomos de oxígeno para cada átomo de cromo; pero debemos hacer constar que estos resultados no pueden explicarse por la teoría de Riesenfeld, y, en cambio, tendrían una sencilla explicación si admitiésemos la formación de un ácido percrómico más oxigenado que el de Barreswill, y la reacción de éste con el exceso de agua oxigenada. Riesenfeld trata de demostrar que esta última reacción no se realiza descomponiendo con ácido sulfúrico al 10 por 100 los percromatos K_3CrO_8 y $CrO_4 . 3NH_3$, y comparando el volumen de oxígeno obtenido con el que se obtiene haciendo la descomposición en presencia de agua oxigenada. De la igualdad de estos volúmenes deduce que el ácido percrómico no puede reaccionar con el agua oxigenada, sin tener en cuenta que, en las condiciones en que operó, la descomposición del percromato es demasiado rápida para que el ácido percrómico tenga tiempo de reaccionar antes de descomponerse. Nuestros experimentos parecen demostrar que también es posible la reducción mutua del ácido percrómico y el agua oxigenada.

Preparamos una disolución azul de ácido percrómico en el éter, y colocamos partes iguales en dos tubos de ensayo; en uno de ellos añadimos un c. c. de agua, y en el otro un c. c. de perhydrol Merck, y agitamos ambos tubos con frecuencia. Al cabo de dos horas se podía observar perfectamente que la decoloración del tubo con agua oxigenada estaba mucho más avanzada que la del otro, que sólo contenía agua. A las ocho horas la coloración azul de éste era todavía muy intensa, y la capa acuosa estaba coloreada de amarillo, mientras que en el tubo con perhydrol la fase etérea no presentaba coloración sensible y se podía observa un color rojo violeta poco intenso en la capa inferior. Así podemos afirmar que el agua oxigenada acelera la descomposición del ácido percrómico.

La descomposición del percromato potásico rojo [RIESENFELD, *Ber. 38*, 1887], en presencia del agua oxigenada, en condiciones análogas a las empleadas por Riesenfeld, fué repetida de la siguiente manera: Sobre 0,1

gramo de K_3CrO_8 se añadieron 10 c. c. de H_2O_2, en cuya titulación es emplearían 107,72 c. c. de $KMnO_4$, 0,1034 — n. y 10 c. c. de H_2SO_4 — 2n. El análisis del producto de la reacción nos dió para el H_2O_2, 108,64 c. c. de $KMnO_4$, 0,1034 — n.; es decir, una cantidad algo mayor que la empleada.

Por lo tanto, conforme a los resultados de Riesenfeld, no solamente no se desprende más oxígeno del que requiere la simple descomposición del percromato, sino que hay formación de agua oxigenada. Como ésta puede provenir de la hidrólisis del perácido, propiedad que presentan casi todos los conocidos, nos pareció interesante repetir el experimento con una concentración menor de ácido sulfúrico. Admitiendo la reacción:

$$2K_3CrO_8 + 6H_2SO_4 + 10H_2O_2 = 3K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 16H_2O + 10O_2,$$

cada 0,1 gramo de percromato, necesita 1 c. c. de H_2SO_4 — 2n., pero la acidez durante la reacción queda asegurada por el hecho de que la sal es poco soluble y se disuelve lentamente hasta cesar la reacción al cabo de unos minutos, en cuyo momento añadíamos otro centímetro cúbico de H_2SO_4 2 — n., prosiguiendo hasta la disolución y descomposición completas del percromato. Por este procedimiento hicimos las determinaciones siguientes:

K_3CrO_8 gr.	H_2O_2 EMPLEADA		H_2O_2 hallada	H_2O_2 destruída
	Volumen	c. c. $KMnO_4$ 0,1034 n.	c. c. $KMnO_4$ 0,1034 n.	c. c. $KMnO_4$ 0,1034 n.
0,1	10 c. c.	107,72	90,80	16,92
0,1	10 »	107,72	96,08	11,64
0,1	25 »	107,72	97,28	10,44
0,2	1,5 »	136.31	109,72	26,59

Debe advertirse que con percromato finamente pulverizado estos experimentos no pueden repetirse, porque la disolución es demasiado rápida. Creemos que queda así demostrada la posibilidad de la reacción entre el ácido percrómico y el agua oxigenada. Con arreglo a la ecuación anterior, 0,1 gramo de K_3CrO_4 deben destruir 3,36 c. c. normales de H_2O_2, mientras que en el más favorable de nuestros experimentos destruyeron solamente 1,75, lo cual se explica por la hidrólisis que antes de su descomposición sufre la sal. La formación de H_2O_2 en la descomposición del percromato, en disolución ácida, es tanto más grande cuanto más rápida es ésta, conforme lo prueban los experimentos siguientes: 0.1 gramo de K_3CrO_8, en cristales grandes, forman una cantidad de agua oxigenada equivalente a 3,06 y 3,69 c. c. de $KMnO_4$ 0,1034 — n., según que se emplee ácido

sulfúrico dos o seis veces normal. 0,270 gramos de percromato, finamente pulverizado, descompuesto con H_2SO_4 — 10 n, dan una cantidad de H_2O_2 equivalente a 15,96 c. c. de $KMnO_4$ — 0,1034 n, o sea por molécula de K_3CrO_8, 0,904 moléculas de H_2O_2, mientras que los experimentos con percromato bien cristalizado dieron 0,47 y 0,566 moléculas por cada molécula de persal.

REACCIÓN ENTRE LOS ÁCIDOS PERFOSFÓRICOS Y EL AGUA OXIGENADA.—Los perfosfatos correspondientes a la fórmula $M'_4P_2O_8$, en disolución ácida, se hidrolizan con bastante rapidez, formando ácido monoperfosfórico; de manera que la reacción observada con el perfosfato podría también atribuirse al ácido monoperfosfórico.

Ácido monoperfosfórico y agua oxigenada. — Preparamos una disolución de este ácido dejando en reposo durante dos días otra disolución de 5 gramos de $K_4P_2O_8$ (al 96,5 por 100) en 15 c. c. de agua y 20 centímetros cúbicos de ácido fosfórico, de densidad 1,7. Esta disolución se mezcló con otra de H_2O_2, aproximadamente, 0,5 normal. La variación del poder oxidante, con el tiempo, puede verse en el cuadro siguiente:

Tiempo	c. c. DE $KMnO_4$ 0,1035 N.				
	Poder oxidante total	H_2O_2 titulada directamente	H_3PO_5 por diferencia	H_2O_2 destruída	H_3PO_5 destruído
0	21,04	11,83	9,21	»	»
2 horas.	20,36	»	»	»	»
18 —	17,80	9,92	7,88	1,91	1,33
32 —	14,21	8,84	5,37	2,99	1,84

La titulación del poder oxidante total se hizo con sulfato ferroso y permanganato potásico. El H_2O_2 se tituló directamente por manganimetría, procedimiento muy inexacto, porque el ácido monoperfosfórico oxida una parte considerable de la sal manganosa formada por reducción del permanganato durante la titulación. Los resultados obtenidos, poco satisfactorios desde el punto de vista cuantitativo, son suficientes para probar, cualitativamente, que el poder oxidante de una mezcla de H_2O_2 y H_3PO_5 desaparece con el tiempo, destruyéndose ambos simultáneamente en proporción aproximadamente equivalente, con arreglo a la ecuación:

$$H_3PO_5 + H_2O_2 = H_2O + H_3PO_4 + O_2.$$

Un estudio más cuidadoso de esta reacción no fué posible porque se

observó que la disolución de ácido monoperfosfórico se hidroliza sensiblemente, formándose H_2O_2. Esta hidrólisis no tiene nada de sorprendente, pues la presentan todos los perácidos conocidos.

Séanos permitido, en este lugar, ocuparnos un momento de la coloración que las sales manganosas dan en presencia del ácido monoperfosfórico. A simple vista, esta coloración parece distinguirse de la del ácido permangánico por un tono más rojizo y, sin embargo, no puede ser atribuída a una sal del manganeso trivalente, como lo prueba el siguiente experimento: a 10 c. c. de una disolución de ácido monoperfosfórico, aproximadamente 0,34 — n, se le añadieron 4,43 c. c. de $KMnO_4$ 0,1035 — n., previamente reducidos con H_2O_2. Al día siguiente, después de calentar ligeramente para decolorar el líquido, se emplearon 2,25 c. c. de H_2O_2 — 0,1 n. Por lo tanto, cada átomo de manganeso recuperó, por la oxidación producida por el ácido monoperfosfórico, la mitad del poder oxidante que poseía como permanganato, mientras que la transformación total en sal mangánica sólo habría podido devolverle $^1/_5$ del poder oxidante primitivo, lo cual nos obliga a creer que el producto de la oxidación es el ácido permangánico.

Acido pervanádico y agua oxigenada.—Para nuestros experimentos partimos del pervanadato potásico KVO_4, preparado según A. Scheuer [*Z. anorg. Ch.*, *16*, 285]. El oxígeno activo de esta sal lo determinamos por manganimetría directamente, después de acidular la disolución acuosa con ácido sulfúrico diluído; el final de la reacción requiere mucho cuidado, porque es muy lenta. Encontramos 11,08 por 100 de oxígeno activo, siendo el teórico 10,38 por 100.

La reducción del ácido pervanádico por el permanganato impide la titulación del agua oxigenada en presencia de aquél. Por esta razón nos tuvimos que limitar a la demostración de que una mezcla de agua oxigenada y de ácido pervanádico pierde su poder oxidante más rápidamente que cada uno de sus componentes por separado, como una prueba de que entre ambos cuerpos se efectúa la misma reacción que hemos demostrado para los perácidos del cromo y del fósforo.

En tres matracitos, interiormente parafinados, preparamos las disoluciones siguientes:

I. 0,57 grs. de perhidrol, 20 c. c. de H_2SO_4 2 n. y agua hasta 50 c. c.
II. 0,75 » de KVO_4, » » »
III. 25 c. c. de I y 25 c. c. de II.

Se hicieron dos titulaciones del poder oxidante total, sobre 10 c. c., en

el intervalo de siete horas treinta minutos, que dieron los siguientes resultados, expresados en centímetros cúbicos de $KMnO_4$ 0,1n.

	1.ª titulación	2.ª titulación
I.	20,82	20,84
II.	6,23	4,09
III.	7,91	2,72

Al cabo de dos días, el poder oxidante de III era todavía de 1.02 centímetros cúbicos —0,1n.

Acido perbenzoico y agua oxigenada.—El ácido perbenzoico fué preparado, según las indicaciones de Baeyer y Villiger [*Ber., 33,* 858, 1575], mediante una disolución éterea de peróxido de benzoílo y etilato sódico. Por razones análogas a las expuestas para el ácido pervanádico, nos limitamos a demostrar que la rapidez de la descomposición de una mezcla del perácido con el agua oxigenada es mayor que la de cada componente por separado.

I. Disolución de H_2O_2: 0,8 grs. de perhidrol + 25 c. c. de H_2O + 25 c. c. de H_2SO_4 — 2 n.

5 c. c. equivalen a 13,80 c. c. de $KMnO_4$ — 0,1034 n.

II. Disolución de $C_6H_5COO_2H$: 5 c. c. equivalen a 12,75 c. c. de $Na_2S_2O_3$ — 0,09248 n.

III. 20 c. c. de la solución II + 20 c. c. de H_2SO_4 — 1 n.

IV. 20 c. c. de la solución II + 20 c. c. de la solución I.

Titulaciones por iodometría hechas sobre 5 c. c. expresadas en

c. c. de $Na_2S_2O_3$ — 0,09248 n.

	0 horas	16 horas	40 horas
Disolución III.....	6,65 c. c.	5,91 c. c.	5,52 c. c.
Disolución IV.....	14,15 »	13,25 »	12,58 »

Reacción del peróxido de sodio con los cloruros del ácido sulfúrico.—Si la constitución del peróxido de sodio es análoga a la del H_2O_2 cabe esperar que reaccione con los cloruros y anhidridos de ácido, del mismo modo que el H_2O_2 anhidra, lo cual han confirmado nuestros ensayos. Desgraciadamente, la reacción es lenta y difícil, debido a que el peróxido de sodio es muy compacto y en el caso más favorable, empleando

un exceso de ácido monoclorosulfónico, quedó el 6 por 100 del poder oxidante total como H_2O_2, formada a expensas del Na_2O_2 no atacado. A continuación describimos uno de nuestros experimentos: 0,5 gramos de peróxido de sodio (82.92 por 100 de Na_2O_2), 20 c. c. de tetracloruro de carbono, 2 c. c. de $ClSO_3H$ y tres bolas grandes de vidrio se colocaron en un matraz de Erlenmeyer de paredes gruesas, dispuesto para girar alrededor de un eje inclinado. Con esta disposición conseguíamos agitar y triturar el peróxido de sodio. Al cabo de cinco horas diluímos en hielo y titulamos el H_2O_2 directamente por manganimetría; después de expulsar el oxígeno, en el vacío, añadíamos ioduro potásico y titulábamos, a las veinticuatro horas, el iodo puesto en libertad, mediante $Na_2S_2O_3$. Los resultados fueron los siguientes:

H_2O_2 por manganimetría : 6.42 c. c. de $KMnO_4 - {}^1/_{10}$ n.

Perácidos.....	1.ª titulación (H_2SO_5).....	3,10
	2.ª titulación ($H_2S_2O_8$).....	74,45

Por lo tanto, es posible preparar disoluciones de ácido persulfúrico casi exento de ácido de Caro y de agua oxigenada.

Con ácido sulfúrico fumante, al 88.55 por 100 de SO_3 total, operando en condiciones análogas, se forma también ácido persulfúrico; pero los rendimientos son muy desfavorables, debido a que la reacción es violenta y no puede evitarse una elevación de temperatura que descompone el perácido y produce un desprendimiento de cloro, que indica un ataque del disolvente.

Con el hidroperóxido de sodio NaO_2H, preparado según las indicaciones de Tafel [*Ber. 27*, 816, 2297], se llega a los mismos resultados. La reacción es muy completa, hasta el punto de que, empleando un exceso de ácido monoclorosulfónico, no puede demostrarse la existencia de H_2O_2 en el producto de la reacción después de diluído en agua; en cambio, el rendimiento en oxígeno activo es muy pequeño, porque el llamado por Tafel hidrato de natrilo es poco estable.

El oxicloruro de fósforo no se comporta como un cloruro de ácido frente al peróxido de sodio. Disolviéndolo en tetracloruro de carbono, y añadiendo Na_2O_2, no se nota reacción. Si al cabo de algunas horas se diluye en hielo, se encuentra en el producto de la reacción una parte pequeña del poder oxidante bajo la forma de H_2O_2, sin trazas de ácido per o monoperfosfórico.

***

Este trabajo ha sido ejecutado en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Basilea (Suiza), bajo los auspicios del profesor Dr. F. Fichter. Séame permitido, desde este lugar, expresarle mi profundo reconocimiento, no sólo por los valiosos consejos que me prodigó en el curso de mi labor, sino también por la solicitud y amabilidad con que me ha honrado durante todo el tiempo que he tenido la dicha de trabajar bajo su competente dirección.

La formación de la β-metilumbeliferona como reacción del ácido acetilacético y sus ésteres

por

Víctor Arreguine (hijo) y Eduardo D. García

Numerosas son las reacciones que hasta el presente han sido propuestas para la investigación del ácido acetilacético y sus derivados, reacciones que Hurtley ha agrupado metódicamente en 1913 (1).

Su existencia en la orina normal (2) y patológica, conjuntamente con la acetona y el ácido β hidroxibutírico, así como los numerosos procesos sintéticos en que esta substancia interviene, han generalizado considerablemente su estudio, de suerte que al presente hay una extensa bibliografía acerca del particular.

Su formación en el organismo, a partir de los ácidos grasos, ha sido explicada por Knoop (3) y Dakin (4), mediante la oxidación del ácido butírico, según el mecanismo de la β-oxidación. Dakin ha sido también quien ha explicado su formación a expensas de las proteinas, mediante la oxidación de la tirosina y de la fenilalanina (5); en este caso se admite, después de las investigaciones de Jaffé (6) sobre la transformación del benceno en ácido mucónico, que dos de sus carbonos, por lo menos, se forman a expensas del núcleo aromático de dichos aminoácidos.

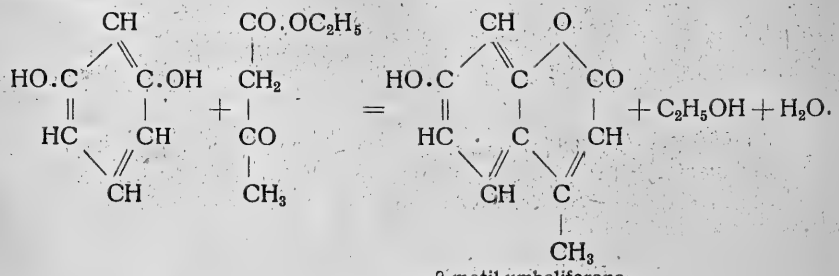
Por fin, su génesis en los procesos diabéticos, en los que se forma por transformación de los carbohidratos, ha sido brillantemente establecida por von Mering y Minkowsky en 1891 (7); estos investigadores demostraron que la extirpación del páncreas provocaba la aparición en los organismos, no sólo de una hiperglicemia, sino también de una intensa glicosuria, y que en la orina de los animales de experimentación, junto a la dextrosa, ya no asimilable, aparecían la acetona, el ácido β-hidroxibutírico y el ácido acetilacético.

Químicamente considerada, sabemos que corresponde esta substancia al tipo de los ácidos β-cetónicos, presentándose bajo dos formas tautómeras: una, enólica; la otra, cetónica.

Su estructura molecular, bastante inestable, da origen a numerosas

combinaciones de condensación, que generalmente se efectúan por su grupo cetoenólico: así, por ejemplo, haciendo actuar su combinación sódica con el ioduro de octilo normal, se obtiene la metil-nonilacetona o esencia de ruda (8); condensando con fenilhidracina, engendra el núcleo pirrazolónico, del que derivan la antipirina y el piramidón (9); con la urea, da el núcleo purínico (10); con la anilina, la oxiquinoleína (11); con aldehidos y amoníaco, hidropiridinas (12); con el fenol, Pechmann y Duisberg obtuvieron la cumarina (13); con las sales sodadas de la resorcina, Hantz sintetiza la oxicumarina (14), etc., etc.

Condensando el éster acetilacético con la resorcina, no por el método indicado por Pechmann y Duisberg para la obtención de la β-metilumbeliferona, sino por medio de la acción condensante del ácido clorhídrico (ver nuestra próxima Memoria sobre los espectros de absorción de las metilumbeliferonas), obtuvimos el mismo compuesto; la reacción puede expresarse así:



β metil-umbeliferona.

Este cuerpo, en disoluciones alcalinas extremadamente diluídas (1 parte en 1.000.000), posee una fluorescencia azul intensa; fluorescencia que debe atribuirse al núcleo pirónico que la substancia posee.

Esta notable propiedad nos sugirió inmediatamente la posibilidad de su aplicación a la investigación bioquímica del éster acetilacético y sus derivados, permitiéndonos además su estudio el comparar su sensibilidad con otras reacciones propuestas con anterioridad. Su especificidad, como podrá observarse más adelante, es casi absoluta, siendo reacción diferencial del éster acetilacético, pues no se obtienen reacciones positivas con otros productos que suelen acompañar a aquél, es decir, con la acetona y con el ácido β-hidroxibutírico.

Técnica de la reacción.—Se colocan en un tubo de ensayo 0,1 a 0,2 gramos de resorcina con 2 ó 3 c. c. de una disolución clorhídrica de éter acetilacético, se calienta la mezcla a ebullición durante unos dos minutos, se enfría el tubo, se diluye con pequeña cantidad de agua y luego se alcaliniza débilmente con amoníaco. Es de preferir éste a los hidratos de

sodio y de potasio; pues un pequeño exceso de ellos actúa sobre el compuesto formado, dificultando la observación. En presencia de éster acetilacético se produce una espléndida fluorescencia azul.

En la aplicación a la investigación en orinas se procede en la siguiente forma: se agitan 50 c. c. de orina, débilmente acidulada por 2 ó 3 gotas de ácido clorhídrico, con 5 c. c. de tetracloruro de carbono — los ensayos efectuados con éter no dieron resultado por la facilidad con que éste se emulsiona, pudiendo usarse cloroformo, por otra parte, en vez de tetracloruro de carbono; pero éste tiene la gran ventaja de no emulsionarse fácilmente—; separado el tetracloruro, centrifugando, si es necesario, se repite el tratamiento nuevamente con 3 c. c. del mismo disolvente. Dos extracciones son suficientes para extraer la totalidad del éster. Separado el tetracloruro en un tubo de ensayo, se evapora hasta reducir su volumen a 2-3 c. c.; se añade 0,1 de resorcina y luego 2 c. c. de ácido clorhídrico, calentando hasta que desaparezca el tetracloruro de carbono. Se deja enfriar, se añade pequeña cantidad de agua y luego amoníaco en disolución diluída hasta débil alcalinidad, obteniéndose en caso positivo la fluorescencia azul característica.

Sensibilidad de la reacción.—Operando con una disolución de éster acetilacético diluído en ácido clorhídrico concentrado, la sensibilidad es algo mayor que 1 en 100.000.

Con disoluciones acuosas, agotando con tetracloruro de carbono o cloroformo, se han obtenido los siguientes resultados:

DISOLUCIÓN ACUOSA (1 C. C. = 0,00001 GR. DE ÉSTER)

Disolución	Agua	Cantidad de éster	Resultado
100 c. c.	»	0,00100	Positivo.
50 —	50 c. c.	0,00050	—
25 —	75 —	0,00025	—
10 —	90 —	0,00010	—
5 —	95 —	0,00005	Negativo.

Con orinas adicionadas de éster acetilacético en concentraciones diversas, agotadas como se indicó anteriormente, se alcanzaron los siguientes resultados:

Cantidad de éster	Resultado
0,00100	Positivo.
0,00050	—
0,00020	—
0,00010	—

Se obtienen, de acuerdo con los resultados consignados, tanto en el caso de agotamiento de disoluciones acuosas como en el de disoluciones en orinas, sensibilidades de 1 en 10.000.

El cuadro que a continuación se inserta, da una idea del valor de las principales reacciones propuestas:

REACCIONES DEL ÁCIDO ACETILACÉTICO Y SUS DERIVADOS

Autor	Reactivo	Sensibilidad	Observaciones
Gerhardt (15) (16), 1865	Sol. $FeCl_3$	1 : 7.000 (Mathews)	Dan la reacción: salicilatos, antipirina, piramidón, alcaptona, etc.
Mörner (17) (18)	$FeCl_3$ y KI	»	»
Hilger (19) (20)	Descomposición en acetona	»	»
Arnold (21) (22), 1900	Ac. nitroso y p. aminoacetofenona	1 : 40.000 (Plimmer)	Modif. por Liptiawski (23).
Riegler (24) (25), 1902	Absorción de iodo	»	Modif. por Voltolini (26) y por Ondrejovich. El indicán da la reacción.
Légal (27), 1883	Nitroprusiato con hidrato de sodio	»	La dan también la acetona y la creatinina.
Ruttan (28) 1912	Nitroprusiato y amoníaco	1 : 30.000 (Mathews)	La da la acetona.
Rothera (29)	Sulfato amónico, nitroprusiato y amoníaco	1 : 100.000	La da la acetona.
Hurtley (30)	Sal ferrosa de la isonitrosoacetona	1 : 50.000	»
Arreguine (hijo) y García, 1919	HCl conc., resorcina calent	1 : 10.000	Para disolución de ácido acetilacético en orina o en agua.
	Amoníaco hasta débil alcalin	1 : 100.000	Para disoluciones clorhídricas del éster. Posee la gran ventaja de la especificidad.

El hecho de que en la mayor parte de la reacciones propuestas para la investigación de esta substancia, principalmente en la orina, puedan ser causa de error la existencia de otros cuerpos, como ocurre con las reacciones de Gerhardt, que puede ser provocada por la antipirina, salipirina, salicilatos, etc.; la de Légal, que bajo el nombre de reacción de Weyl lo es también de la creatinina; con la de Rothera, que Hurtley demostró ser más sensible para el ácido acetilacético que para la acetona. y como la de Riegler, que también es dada por el indicán, nos indujeron a investigar su especificidad, la que, como lo demuestra el cuadro siguiente, no da lugar a dudas.

Substancias estudiadas

Se indican por medio de notas numeradas las características de varias reacciones con la mezcla resorcínica-clorhídrica:

Acetanilida.
Acetamida.
Acetona.
Ac. asparraguínico.
— barbitúrico.
— benzoico.
— cólico.
— coloidínico.
— glicocólico.
— glicurónico.
— β hidroxibutírico.
— hiocólico.
— hipúrico.
— homogentísico.
— láctico.
— levúlico (1).
— levulínico.
— málico (2).
— múcico (3).
— oxámico.
— pirúvico.
— salicílico (4).
— taurocólico.
— úrico.
Alanina.
Alantoína (5).
Aloxana.
Aloxantina.
Antipirina (6).
Arabinosa.
Asparraguina.
Benzonaftol.
Betol (7).
Bilifucsina.
Bilipraxina.
Bilirubina.
Biliverdina (8).
Cafeína.
Cistina.
Colesterina.
Creatina.
Creatinina.
Etil-uretano (9).
Exalgina.
Fenacetina.
Fenilalanina.
Fenocola Clorh (10).
Fenol.
Glicerofosfatos (11).
Glicocola (12).
Glicógeno (13).
Glucosa.
Guanidina
Guanina (15).
Hemoglobina.
Hipoxantina.
Indicán.
Inosita.
Leucina.
Levulosa.
Oxamida.
Oxihemoglobina.
Oxido glucínico.
Piramidón.
Protagón (16).
Sacarosa.
Salipirina.
Salófeno.
Salol.
Sarquina.
Sulfonal.
Taurina.
Thiourea (17).
Tirosina.
Urea.
Urobilina.
Veronal.
Xantina.

En todos los casos se ha operado con un cantidad exagerada de substancia, excepción hecha de los pigmentos biliares en que se han tomado

pequeñísimas cantidades. La cantidad de substancia empleada en los demás casos ha variado entre 0,05 y 0,10 gramos.

La reacciones que se producen pueden resumirse así: (1), ácido levúlico, coloración amarilla débil; (2), ácido málico, tinte rosáceo con reflejos ligeramente azulados; (3), ácido múcico, tinte rosado, debilísima fluorescencia verde; (4), ácido salicílico, fluorescencia ligeramente azulada (para 0,1 de substancia); (5), alantoína, coloración amarillo rosada con fluorescencia verde que recuerda la eosina; (6), antipirina, coloración rosada; (7), betol, ligera fluorescencia azulada; biliverdina (8), ligera fluorescencia verde; etil-uretano (9); urea (18); guanidina (14); guanina (15); thio-urea (17), y demás derivados de la urea, dan coloración violeta; la fenocola (10) da débil coloración rosada; los glicerofosfatos (11) dan un precipitado incoloro y una disolución con fluorescencia ligeramente violácea; el protagón (16) da una reacción análoga a la de la urea; el glicógeno (13) da una coloración rojiza, etc., etc.

Dada la pequeña cantidad de estos productos que hay comúnmente en la orina, y teniendo en cuenta la cantidad de orina que se ha de tomar y la sensibilidad de la reacción, llegamos a la conclusión de que la reacción es específica.

Ensayos practicados por nosotros con orinas ricas en materias extractivas, nos han dado igualmente resultados negativos en las investigaciones que hemos efectuado en ausencia de éster acetilacético.

Consideraciones generales sobre la práctica de la reacción.— Dado que la resorcina, tanto en disoluciones ácidas como alcalinas, goza de propiedades fluorescentes débiles, debidas seguramente a la labilidad de sus oxhidrilos fenólicos, es aconsejable el no utilizar disoluciones clorhídricas preparadas con anterioridad, siendo preferible la adición de resorcina pura en el momento de su empleo.

Por este motivo, la observación conviene efectuarla directamente, sobre fondo negro, sin recurrir al arco voltaico.

La sustitución de la resorcina por otros fenoles y polifenoles, fué motivo también de un estudio comparativo. Basándonos en la similitud de la reacción que se produce entre el β naftol y el éster acetilacético, tratamos de aislar la nafto-cumarina, substancia dotada igualmente de propiedades fluorescentes en disoluciones alcalinas, y que Kauffmann (31) obtuvo a partir del β naftol-aldehido correspondiente. Este método, sin embargo, fué abandonado porque el β naftol solo, en esas condiciones, presentaba de por sí un fenómeno análogo.

La combinación con derivados del antraceno, fué igualmente desecha-

da por no habernos sido posible aislar un producto cuyas propiedades fueran aplicables a la investigación que perseguíamos.

Debe tenerse en cuenta, como detalle importante de la técnica de la reacción, la débil alcalinización del medio, pues el exceso de resorcina provocaría, de lo contrario, la aparición de una tinta verdosa después de algunos minutos.

La extracción con tetracloruro de carbono o cloroformo de la orina ensayada, en medio ácido, permite separar fácilmente el éter acetilacético de las otras substancias que en ella se encuentran; en esta forma la reacción es específica.

Engendrando la β metil-umbeliferona por reducción en medio alcalino, un derivado incoloro que por oxidación regenera en el mismo medio la fluorescencia azulada, creemos que dicha substancia sea de posible aplicación en la investigación de fermentos oxidantes.

CONCLUSIONES

La reacción de la β metilumbeliferona para la investigación del ácido acetilacético y sus derivados, permite revelarlo en disoluciones clorhídricas que contengan gramos 0,00001 por cm^3.

En la orina: 5 $cm.^3$ que contenga 0,00002 por $cm.^3$ son perfectamente revelables siguiendo la técnica descripta.

La reacción es específica y no la dan la acetona y el ácido β hidroxibutírico.

Laboratorio de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Buenos Aires, noviembre 1919.

Agradecemos íntimamente a los doctores Jorge Magnin, director del Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene, y Angel Sabatini, director del Laboratorio de la Facultad, las facilidades que nos han dispensado en la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

Abberhalden E.—Handbuch der Chemie.
Plimmer R. H. A.—Practical organic and biochemistry.
Mathews A.—Physiological Chemistry.
Carracido.—Química Biológica.—Edición 1918.
Beilstein.—Handbuch der organischen Chemie.
Richter.—Lexicon des kohlenstoff verbindungen.
Mann.—Chemistry of the proteids.
Merck.—Verzeichnis der Reagentien und Reaktionen.
Béhal.—Traité de Chimie Organique.
Gattermann.—Die Praxis des Organischen Chemie.
Neubauer.—Analyse des Harns.

***

1. The Lancet, 26 Abril, 1913, t. 1, pág. 1161.
2. Plimer, obra citada, pág. 118.
3. Hoffmeister's Beiträger VI, pág. 150 (1904).
4. Oxidations and reductions in the animal body.
5. Idem id.
6. Mathews A., obra citada, pág. 811.
7. Arch. exp. Path. und Pharm, t. XXVI, pág. 371.
8. Holleman, Traité de Chimie Organique, 1911, pág. 261.
9. Liebig's Annal, t. CCXXXVI, pág. 69.
10. Idem, t. CCLI, pág. 235.
11. Guareschi, Enc. di Chim., t. VI, pág. 254.
12. Liebig's Annal., t. CCXV, pág. 1.
13. Berichte, t. 2, 1883, pág. 2119.
14. Berichte, t. 4, 1886, pág. 2927.
15. Wiener Medic. Presse, 1865, t. XXVIII.
16. Chautard, Chem. Zeit., 1886, pág. 40.
17. Zeitsch. f. anal. Chem., XXXV, pág. 637.
18. Skandinavisches Arch. für Physiol., V, pág. 276.
19. Liebig's Annal., CVC, pág. 314.
20. Zeitsch. f. anal. Chem. XVIII, pág. 632, y XXI, pág. 474.
21. Centralb. für innere Med., 1900, pág. 417.
22. Zeitsch. f. ang. Chem., 1900, pág. 598.
23. Zeitsch, f. anal. Chem., XL, pág. 565.
24. Wien. Medic. Bläter, 1902, pág. 227.
25. Pharm. Centralb., 1902, pág. 249.
26. Münchener Medic. Wochench., 1903, pág. 698.
27. Jahresber über die Fortchr. d. Chem,, 1883, pág. 1648.
28. Biochemical Journal, t. VI, pág. 445 (1912).
29. Journal of Physiolog., 1908, t. XXXVII, pág. 491.
30. The Lancet, I, pág. 1161, 1913.
31. Berichte, t. I, pág. 683 (1883).

La Tabla pitagórica n-dimensional

por

Francisco Vera

Construcción de la Tabla

DEFINICIONES

Considerando n semirrectas OX_1, OX_2, ..., OX_n perpendiculares entre sí en un punto O de un espacio lineal E_n de n dimensiones, si llevamos un segmento-unidad un número p de veces sobre cada una de las n semirrectas y por los puntos de división de cada una de ellas trazamos paralelas a las n—1 semirrectas restantes, tendremos una *Tabla pitagórica de* n *dimensiones*.

Esta figura, conocida con el nombre de *hipercubo*, queda limitada por $2n$ espacios de n—1 dimensiones paralelos dos a dos y está descompuesta en p^n hipercubos construídos sobre el segmento-unidad, que son las *celdas* de la Tabla.

La porción de espacio E_n comprendida entre dos espacios E_{n-1} se llama *hiperestrato*; luego hay *n sistemas de hiperestratos*, tales que n hiperestratos de distintos sistemas determinan una celda; y, recíprocamente, toda celda pertenece a n hiperestratos de distinto sistema.

Asignando un número de orden a estos sistemas, llamaremos *h-simo sistema* al conjunto de los hiperestratos determinados por los E_{n-1} perpendiculares a la semirrecta OX_h, y, en un sistema cualquiera, designaremos un hiperestrato cualquiera por el número *k (coordenada)* que indica el número de orden, contado a partir de O, del segmento de recta OX_i limitado por los dos E_{n-1} que lo determinan y que son perpendiculares a OX_i.

Si a cada celda le hacemos corresponder un número que sea el producto de las coordenadas de los n hiperestratos que tienen común dicha celda, resulta que, para multiplicar n números $a_1, a_2, a_3, \ldots, a_n$, basta

tomar, en un sistema cualquiera, el hiperestrato cuya coordenada es a_1, en otro sistema el hiperestrato de coordenada a_2, y así sucesivamente. El producto pedido es el número que corresponde a la celda común a los n hiperestratos elegidos.

La función N_n (P)

Resolvamos, en primer lugar, este problema: ¿Cuántas veces figura en la Tabla un número P? Procediendo por inducción, es evidente que el número de veces que P está contenido en la Tabla pitagórica ordinaria es el doble del número de descomposiciones de P en producto de dos factores. Ahora bien: si se ordenan en sucesión monótona todos los divisores de P, se sabe que el producto de cada dos divisores equidistantes de los extremos es P; por consiguiente, representando por ν (P) el número de divisores de P, resulta que: *el número de veces* N_2 (P) *que* P *figura en la Tabla pitagórica ordinaria* es ν (P).

Pasando ahora a la Tabla tridimensional, observemos que el primer estrato es la Tabla ordinaria; el segundo, por ley de formación, está constituído por los números del primero, multiplicados por 2; luego si es $P = \dot{2}$, el número P figurará en el segundo estrato tantas veces como $\frac{P}{2}$ en el primero; los números del tercer estrato son los del primero, multiplicados por 3; por consiguiente, si es $P = \dot{3}$, P figurará en el tercer estrato tantas veces como $\frac{P}{3}$ en el primero, y como el razonamiento es completamente general, resulta que si son:

$$1 < a < b < c < \ldots < l < P$$

los divisores de P, el número de veces que P figura en la Tabla pitagórica de tres dimensiones es:

$$N_3(P) = \nu(P) + \nu(l) + \ldots + \nu(c) + \nu(b) + \nu(a) + \nu(1).$$

Del mismo modo, el primer estrato de la Tabla pitagórica tetradimensional es la de tres dimensiones; los números del segundo son los del primero multiplicados por 2, etc.; luego el número de veces que P figura en la Tabla de cuatro dimensiones es:

$$N_4(P) = N_3(P) + N_3(l) + \ldots + N_3(c) + N_3(b) + N_3(a) + N_3(1).$$

Así siguiendo, resulta esta fórmula general:

$$N_n(P)=N_{n-1}(P)+N_{n-1}(l)+\dots+N_{n-1}(c)+N_{n-1}(b)+N_{n-1}(a)+N_{n-1}(1). \quad [1]$$

Para encontrar la expresión general de $N_n(P)$, observemos que si es:

$$P=a^\alpha,$$

es:

$$\left.\begin{aligned} N_2(a^\alpha)=\nu(a^\alpha)=\alpha+1=\binom{\alpha+1}{1},\ N_2(a^{\alpha-1})=\binom{\alpha}{1},\ N_2(a^{\alpha-2})=\binom{\alpha-1}{1}\dots, \\ N_2(1)=\binom{1}{1}. \end{aligned}\right\} \quad [2]$$

En virtud de [1], se tiene:

$$N_3(a^\alpha)=\binom{\alpha+1}{1}+\binom{\alpha}{1}+\binom{\alpha-1}{1}+\dots+\binom{1}{1}=\binom{\alpha+2}{2}.$$

Por la misma razón es:

$$N_4(a^\alpha)=\binom{\alpha+3}{3},$$

y, en general, si es:

$$N_{n-1}(a^\alpha)=\binom{\alpha+n-2}{n-2},$$

es también:

$$N_n(a^\alpha)=\binom{\alpha+n-1}{n-1}. \quad [3$$

Si ponemos ahora

$$P=a^\alpha b^\beta,$$

resulta:

$$N_2(a^\alpha b^\beta)=(\alpha+1)(\beta+1)=\binom{\alpha+1}{1}\binom{\beta+1}{1}, \quad [4]$$

y como los divisores de $a^\alpha b\beta$ son los números del cuadro

$$\begin{aligned} &1,\ a,\ a^2\dots,\ a^\alpha; \\ &b,\ ab,\ a^2b\dots,\ a^\alpha b; \\ &b^2,\ ab^2,\ a^2b^2\dots,\ a^\alpha b^2; \\ &\dots\dots\dots\dots\dots \\ &b^\beta,\ ab^\beta,\ a^2b^\beta\dots,\ a^\alpha b^\beta, \end{aligned}$$

resulta [4]:

$$N_2(1)=\binom{0+1}{1}\binom{1+1}{1},\quad N_2(a)=\binom{1+1}{1}\binom{0+1}{1},\quad N_2(a^2)=\binom{2+1}{1}\binom{0+1}{1}\ldots,$$

$$N_2(a^\alpha)=\binom{\alpha+1}{1}\binom{0+1}{1};$$

$$N_2(b)=\binom{0+1}{1}\binom{1+1}{1},\quad N_2(ab)=\binom{1+1}{1}\binom{0+1}{1},\quad N_2(a^2b)=\binom{2+1}{1}\binom{1+1}{1}\ldots,$$

$$N_2(a^\alpha b)=\binom{\alpha+1}{1}\binom{1+1}{1};$$

.....

$$N_2(b^\beta)=\binom{0+1}{1}\binom{\beta+1}{1},\quad N_2(ab^\beta)=\binom{1+1}{1}\binom{\beta+1}{1},\quad N_2(a^2b^\beta)=\binom{2+1}{1}\binom{\beta+1}{1}\ldots,$$

$$N_2(a^\alpha b^\beta)=\binom{\alpha+1}{1}\binom{\beta+1}{1}.$$

Sumando estas igualdades, se tiene [1]:

$$N_3(a^\alpha b^\beta)=\left[\binom{0+1}{1}+\binom{1+1}{1}+\binom{2+1}{1}+\ldots+\binom{\alpha+1}{1}\right]\left[\binom{0+1}{1}+\right.$$
$$\left.+\binom{1+1}{1}+\binom{2+1}{1}+\ldots+\binom{\beta+1}{1}\right]=\binom{\alpha+2}{2}\binom{\beta+2}{2}. \quad [5]$$

Del mismo modo encontraríamos:

$$N_4(a^\alpha b^\beta)=\binom{\alpha+3}{3}\binom{\beta+3}{3},$$

y, en general, si es:

$$N_{n-1}(a^\alpha b^\beta)=\binom{\alpha+n-2}{n-2}\binom{\beta+n-2}{n-2}, \quad [6]$$

es también:

$$N_n(a^\alpha b^\beta)=\binom{\alpha+n-1}{n-1}\binom{\beta+n-1}{n-1}.$$

Aplicando el mismo método de inducción, si la descomposición de P en factores primos es:

$$P=a^\alpha b^\beta c^\gamma\ldots l^\lambda,$$

se tiene:

$$N_n(P)=\binom{\alpha+n-1}{n-1}\binom{\beta+n-1}{n-1}\binom{\gamma+n-1}{n-1}\ldots\binom{\lambda+n-1}{n-1}, \quad [7]$$

o también, por ser:

$$\binom{m}{n} = \binom{m}{m-n},$$

$$N_n(P) = \binom{\alpha+n-1}{\alpha}\binom{\beta+n-1}{\beta}\binom{\gamma+n-1}{\gamma}\dots\binom{\lambda+n-1}{\lambda}. \qquad [8]$$

La fórmula [7] satisface a la igualdad:

$$N_h(a^\alpha b^\beta c^\gamma \dots l^\lambda) = N_h(a^\alpha) \cdot N_h(b^\beta) \cdot N_h(c^\gamma) \dots N_h(l^\lambda),$$

y, en particular:

$$N_h(a^{k\alpha}) = [N_h(a^\alpha)]^k.$$

Algunas aplicaciones a la Combinatoria

Si consideramos la celda común a los hiperestratos que tienen $n-h$ coordenadas iguales a a y h iguales a b, se forma un sistema de hiperestratos que tiene tantas celdas como combinaciones h—simas de n objetos; es decir, $\binom{n}{h}$, y a cada una de ellas le corresponde el número $a^{n-h}\,b^h$; luego considerando las celdas comunes a los hiperestratos que tienen $n, n-1, n-2, \dots, 2, 1, 0$ coordenadas iguales a a y $0, 1, 2, \dots, n-2, n-1, n$ iguales a b, resulta, del procedimiento antes indicado para efectuar el producto de los n números $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$, que si es:

$$a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n = a + b,$$

el producto $a_1\, a_2\, a_3 \dots a_n$, es:

$$(a+b)^n = a^n + \binom{n}{1}a^{n-1}b + \binom{n}{2}a^{n-2}b^2 + \dots + \binom{n}{h}a^{n-h}b^h + \dots + \binom{n}{n}b^n,$$

que es la fórmula del binomio demostrada para el caso en que a, b y n son números naturales.

Puesto que el número total de celdas es 2^n, podemos escribir:

$$2^n = 1 + \binom{n}{1} + \binom{n}{2} + \dots + \binom{n}{h} + \dots + \binom{n}{n}, \qquad [9]$$

que es otra expresión conocida.

La fórmula [3] permite expresar las propiedades de los números combinatorios $\binom{m}{n}$ por medio de la función $N_n(P)$ poniendo [3] bajo la forma

$$\binom{m}{n} = N_{n+1}(a^{m-n}).$$

Por ejemplo:

I. La expresión [9] se puede escribir así:

$$2^n - 2 = N_2(a^{n-1}) + N_3(a^{n-2}) + \ldots + N_n(a). \qquad [10]$$

es decir, *la suma* [10] *es un número par.*

II. De la fórmula

$$\binom{m}{n} = \binom{m-1}{n-1} + \binom{m-1}{n}$$

se deduce:

$$N_{n+1}(a^{m-n}) = N_n(a^{m-n}) + N_{n+1}(a^{m-n-1}),$$

y poniendo aquí $m = n - 2$, $n = n - 1$, resulta:

$$N_n(a) = N_n(a^2) - N_{n-1}(a^2),$$

y como en virtud de [3], es:

$$N_n(a^2) - N_{n-1}(a^2) = \binom{n+1}{n-1} - \binom{n}{n-2} = n,$$

resulta:

$$N_n(a) = n, \qquad [11]$$

lo que nos dice que: *todo número primo está contenido* n *veces en la Tabla pitagórica de* n *dimensiones.*

III. También se puede deducir la propiedad anterior de la fórmula:

$$\binom{m}{n} = \binom{m}{m-n},$$

que se convierte en

$$N_{n+1}(a^{m-n}) = N_{m-n+1}(a^n),$$

la cual, para $n = 1$, da la relación:

$$N_2(a^{m-1}) = N_m(a),$$

y como [3] es:

$$N_2(a^{m-1}) = m$$

resulta la fórmula [11] antes encontrada.

Suma de los términos de la Tabla

Llamando S_1 a la suma de los términos de la primera horizontal de la Tabla ordinaria, la de los de la segunda es, evidentemente, $2S_1$, y, en general, la de los de la h-sima, es hS; luego la suma S_2 de todos los términos de la Tabla pitagórica ordinaria es:

$$S_2 = S_1(1+2+3+\ldots+n) = (S_1)^2,$$

y como es:

$$S_1 = 1+2+\ldots+n = \frac{n(n+1)}{2},$$

resulta:

$$S_2 = \left[\frac{n(n+1)}{2}\right]^2.$$

En la Tabla de tres dimensiones, la suma de los términos del primer estrato es S_2; la del segundo $2S_2$, etc.; luego:

$$S_3 = S_2(1+2+3+\ldots+n) = \left[\frac{n(n+1)}{2}\right]^3.$$

Por tanto, si es:

$$S_{n-1} = \left[\frac{n(n+1)}{2}\right]^{n-1},$$

es también:

$$S_n = S_{n-1}(1+2+\ldots+n) = \left[\frac{n(n+1)}{2}\right]^n, \qquad [12]$$

puesto que el hiperestrato h-simo de la Tabla de n dimensiones contiene los productos por h de la Tabla de $n-1$ dimensiones.

Suma de las diagonales

En la Tabla ordinaria, la suma de los términos de la diagonal n-sima es:

$$S_{d2} = 1 \,.\, n + 2(n-1) + 3(n-2) + \ldots + n[n-(n-1)] = \frac{n^2(n+1)}{2} -$$

$$- \sum_{i=1}^{n-1} (i^2+i) = \frac{n(n^2+3n+2)}{6}.$$

En la de tres dimensiones se tiene:

$$S_{d3} = S_{d2} + 2S_{d2} + 3S_{d2} + \ldots + nS_{d2} = \frac{n(n^2+3n+2)}{6} \cdot \frac{n(n+1}{2} =$$

$$= \frac{n^2(n+1)(n^2+3n+2)}{12 = 3 \cdot 2^2}.$$

En la tetradimensional sería:

$$S_{d4} = \frac{n^3(n+1)^2(n^2+3n+2)}{3 \cdot 2^3}$$

y, en general, en la de n dimensiones:

$$S_{dn} = \frac{n^{n-1}(n+1)^{n-2}(n^2+3n+2)}{3 \cdot 2^{n-1}}. \qquad [13]$$

Suma de hiperestratos

Considerando en la Tabla ordinaria el grupo formado por los h primeros términos de la h-sima horizontal y los $h-1$ primeros de la h-sima vertical, su suma es:

$$S_{h2} = \left[\frac{h(h+1)}{2}\right] - \left[\frac{(h-1)h}{2}\right] = h^3 \quad (1).$$

Si en la Tabla de tres dimensiones se consideran los h primeros términos del plano h-simo paralelo a OX_1 y los $h-1$ primeros del plano h-simo paralelo a OX_2, la suma de ellos es:

$$S_{h3} = h^3 + 2h^3 + 3h^3 + \ldots + h \cdot h^3 = \frac{h^4(h+1)}{2}.$$

Induciendo:

$$S_{hn} = \frac{h^{n+1}(h+1)^{n-2}}{2^{n-2}}. \qquad [14]$$

Producto de los términos

En la Tabla ordinaria es, desde luego:

$$P_2 = (n!)(2^n \cdot n!)(3^n \cdot n!)\ldots(n^n \cdot n!) = (n!)^{2n}.$$

---

(1) De aquí resulta esta conocida propiedad: La suma de los n primeros cubos es igual al cuadrado de la suma de los n primeros números.

Induciendo:

$$P_3 = [(n!)^{2n}][(n!)^{2n} \cdot 2n^2][(n!)^{2n} \cdot 3n^2]...[(n!)^{2n} \cdot nn^2] = (n!)^{3n^2},$$

$$P_4 = [(n!)^{3n^2}][(n!)^{3n^2} \cdot 2n^3][(n!)^{3n^2} \cdot 3n^3]...[(n!)^{3n^2} \cdot nn^3] = (n!)^{4n^3},$$

.....

$$P_n = (n!)^{nn^{n-1}} = (n!)^{n^n}. \qquad [15]$$

Producto de diagonales

En la Tabla ordinaria, el producto de los términos de la diagonal h-sima es:

$$P_{d2} = (1 \cdot h)[2(h-1)][3(h-2)]...(h \cdot 1) = (h!)^2;$$

en la tridimensional, como la diagonal h-sima tiene h términos, es:

$$P_{d3} = [(h!)^2][(h!)^2 \cdot 2h][(h!)^2 \cdot 3h]...[(h!)^2 \cdot h^h] = (h!)^{3h}$$

y, por inducción, sale:

$$P_{hn} = (h!)^{nh}. \qquad [16]$$

Producto de hiperestratos

Con nomenclatura análoga a la ya usada se ve fácilmente que es:

$$P_{h2} = 2[h \cdot 2h \cdot 3h...(h-1)h]h^2 = 2h^{h+1}(h-1)!$$

$$P_{h3} = [2(h-1)!h^{h+1}][2(h-1)!h^{h+1} \cdot 2^{2h+1}][2(h-1)!h^{h+1} \cdot 3^{2h+1}]...$$
$$...[2(h-1)!h^{h+1} \cdot h^{2h+1}] = 2^{h+(h-1)(2h+1)} \cdot (h^{h+1})^h[(h-1)!]^h$$

y, en general:

$$P_{hn} = 2^{h+(h-1)(2h+n)} \cdot (h^{h+n-1})^{nh}[(h-1)!]^{nh}. \qquad [17]$$

Ampliación de la Tabla

La Tabla pitagórica n-dimensional puede ampliarse de este modo: Si consideramos en un espacio E_n que un haz de hiperplanos, separados por una distancia 1, forma un sistema de hiperestratos y que estos sistemas sean perpendiculares entre sí dos a dos, tendremos el espacio dividido en hipercubos de arista 1.

Para asignar un número a cada hipercubo, fijemos uno cualquiera como *hipercubo-cero* y, considerando los n hiperestratos que lo determinan, si tomamos k, ($k<n$), hiperestratos, éstos tendrán común un estrato de k dimensiones, cuyo número será el de combinaciones k-arias de n objetos; es decir: $\binom{n}{k}$.

Un estrato de k dimensiones queda, pues, determinado por k estratos de una dimensión.

Considerando uno cualquiera de los $\binom{n}{1}$ estratos de una dimensión y asignando a cada uno de los hipercubos contenidos en él un número: $1, 2, 3, \ldots$ a los situados hacia un mismo lado del hipercubo-cero y -1, $-2, -3, \ldots$ a los situados en el lado opuesto, se tiene ampliada la Tabla.

Las propiedades que se deducen de esta nueva construcción son análogas a las encontradas anteriormente, y tan curiosas como ellas. Pueden determinarse aplicando el método de inducción, tan fecundo como sencillo.

Y con estas breves notas damos por terminado el presente trabajo que, a pesar de su carácter elemental, ofrece ancho campo a la investigación en la inagotable cantera de la *Teoría de números*.

Alcoholisis de los bálsamos

por

Mario Crespo

Después que Haller y sus discípulos hubieron aplicado el método de la alcoholisis al estudio de las grasas y las ceras, y Willstätter al de la clorofila, se imponía hacerlo a otro grupo importante de ésteres naturales, a los bálsamos, o, mejor dicho, a su parte volátil. Prueba de que el tema estaba en el ambiente, túvela al averiguar que en otros laboratorios también se trabajaba acerca de este punto, y me cupo la satisfacción de ver comprobados mis resultados por los análogos que consiguieron tan notables químicos como Béhal.

Aplicando el método de la alcoholisis a los bálsamos del Perú y de Tolú, al Estoraque y al Benjuí, no me fué dado encontrar en ellos ningun nuevo componente, sino aquellos que ya se conocían. Mas, al estudiar los bálsamos, se me presentó el problema del origen bioquímico de su parte volátil, y para explicarlo he imaginado una hipótesis, cuya demostración ha requerido algunos ensayos de síntesis química; y he probado la inestabilidad de la betaína y de la fenilalanina y su transformación instantánea en trimetilamina y ácido cinámico.

Tal es, en resumen, el presente trabajo, sugerido y propuesto por mi querido maestro M. Ernest Fourneau.

Alcoholisis

Cuando se calienta un éster con agua, ésta lo hidroliza separando el alcohol del ácido, cuya reacción es catalizada enérgicamente por la presencia de hidrogeniones u oxidriliones en la disolución.

La reacción $R' - CO \cdot OR'' + H_2O \rightleftarrows R'CO, OH + R'' OH$ constituye el prototipo de las reacciones reversibles de primer grado. El agua actúa sobre las moléculas del éster, desdoblándose una a una, y produciendo ácido y alcohol, hasta llegar a un estado de equilibrio entre el éster, el

agua, el acohol y el ácido, sólo dependiente de la temperatura y de las concentraciones de los distintos factores de la reacción, no teniendo parte alguna en el equilibrio el catalizador que se emplea ni su concentración.

El estado de equilibrio se alcanza cuando las concentraciones de los cuatro componentes es tal que la reacción marcha con igual velocidad en ambos sentidos.

Por lo tanto, el catalizador tiene que acelerar del mismo modo las reacciones en los dos.

Si en lugar de calentar un éster con agua lo calentamos con alcohol y un cuerpo que produzca hidrogeniones u oxidriliones, para acelerar la reacción, en lugar de producirse una hidrólisis se produce una alcoholisis; es decir, que el alcohol sustituye total o parcialmente al que estaba combinado con el ácido en el éster.

Estudiemos detenidamente las condiciones de esta reacción.

La podemos formular de dos maneras, o en una fase o en dos fases.

$$R' . CO . OR'' + R''''OH \rightleftarrows R'CO . OR'''' + R'' . OH.$$

Es decir, que se realiza un cambio, en cuya virtud se forma un éster con el alcohol añadido, y el otro queda en libertad.

O podemos suponer que pequeñísimas cantidades de agua, que siempre existen en el medio, actúan como intermediarios produciendo primeramente una hidrólisis, separando el ácido, que luego se encuentra solicitado para su esterificación por los dos alcoholes.

I.	$R'CO.OR'' + H_2O$,	$R'CO . OH + R''OH$.
II.	$R'CO . OH + R''''OH$,	$R'CO . OR'''' + H_2O$.
III.	$R'CO . OH + R''OH$,	$R'CO . OR'' + H_2O$.

No está demostrado, de modo concluyente, si la reacción se efectúa de un modo o de otro.

Se han hecho algunos estudios acerca de la velocidad de la alcoholisis que nada prueban; según el doctor A. Madinaveitia, la reacción se produce en dos fases:

1.° Ha demostrado en su tesis doctoral (1) que con alcohol absoluto, sin posibilidad de producción de agua, la reacción apenas se efectúa.

2.° Los alcoholes secundarios son desalojados de sus ésteres por los alcoholes primarios con mucha más facilidad que estos mismos.

Semejante hecho, difícil de explicar por la primera ecuación, se explica muy fácilmente por la segunda. En efecto: una vez realizada la hidró-

(1) *Zurkenntnis der Katalase* (Zurich), 1912.

lisis, el ácido se encuentra solicitado, para la esterificación, por los dos alcoholes, y siendo la velocidad de esterificación mucho mayor para los alcoholes primarios que para los secundarios, aquéllos esterifican poco a poco todo el ácido.

El hecho de la mayor velocidad de esterificación de los alcoholes de poco peso molecular es muy importante para la alcoholisis de los bálsamos, pues en ella nos encontramos con un alcohol de peso molecular bajo que desaloja de sus ésteres a alcoholes de peso molecular elevado, cuya velocidad de esterificación es menor.

Muchas son las investigaciones llevadas a cabo empleando la alcoholisis como medio de trabajo. El primero que la utilizó fué Rochleder (1) para obtener la glicerina del aceite de ricino. Más tarde M. Berthelot (2) generaliza la reacción y demuestra la producción de glicerina y ésteres en la alcoholisis de las grasas.

Fischer, aun no practicándola, utiliza la formación de ésteres de los aminoácidos, obtenidos en la hidrólisis de las proteinas, para la separación de los mismos por destilación fraccionada, logrando resultados tan excelentes que fija la atención de Haller sobre este método de separación de ácidos. Y, en efecto, Haller (3) aplica tales conocimientos al estudio de las grasas, sólo que en lugar de practicar una hidrólisis y una esterificación posterior de los ácidos obtenidos, prepara directamente los ésteres, haciendo una verdadera alcoholisis de la grasa con alcohol metílico saturado de ClH.

De este modo se obtiene una mezcla de glicerina, ésteres metílicos y alcohol metílico, que se separan tratando el todo por agua, que disuelve la glicerina y el alcohol, dejando el conjunto de ésteres formados, cuya separación ulterior se obtiene mediante destilacion fraccionada.

Varias consecuencias muy interesantes deduce Haller de sus estudios sobre la alcoholisis de las grasas; entre ellas podemos citar como útiles para este trabajo las siguientes:

1.ª Que todos los ésteres pueden someterse a la alcoholisis.

2.ª Los de menor peso molecular se esterifican antes.

3.ª Igualmente aumenta la velocidad cuando el éter es soluble en el alcohol.

Este método de separación de ácidos presenta ventajas sobre los procedimientos clásicos. 1.°, los ácidos que no se caracterizan bien por cris-

---

(1) *Ann. der Pharm.*, t. LIX, pág. 260.

(2) *Ann. der Chim. et de Phys*, 3.ª serie, pág. 311.

(3) *C. R. de l'Academie des Sciences*, t. 143, págs. 657-61.

talización se separan por destilación (linalílico, ricínico, etc.); los ácidos de peso molecular pequeño, difíciles de encontrar por la gran solubilidad de sus sales, se aíslan con facilidad por destilación fraccionada (importante sobre todo para los términos hacia C_{10}, que no son volátiles con agua, y cuyos ésteres pasan muy bien en los productos de cabeza); 2.°, a la purificación por cristalización precede otra, fácil y rápida.

Es muy interesante en el caso de los glicéridos la alcoholisis parcial. A. Madinaveitia ha encontrado que, como era de esperar por las deducciones teóricas, salta primero el ácido que esterifica la función alcohólica secundaria, dando un diglicérido en posición 1,3, lo cual puede comprobarse muy bien en la alcoholisis parcial de la tribenzoína.

También ha sido aplicado el método de la alcoholisis al estudio de los fosfátidos por Fourneau y otros, con excelentes resultados; en este caso se separan directamente la glicerina y los ésteres de los ácidos grasos y fosfóricos, quedando como producto cristalizado el clorhidrato de la base.

Actualmente se emplea mucho la alcoholisis. Catalizada por pequeñas cantidades de álcali, parece dar buenos resultados en los casos en que se obtienen alcoholes poco estables en medio ácido, como el alcohol bencílico. Sé, por confidencia personal, que Béhal ha empleado este método para la alcoholisis de los bálsamos, obteniendo resultados semejantes a los obtenidos por mí en medio ácido. La alcoholisis catalizada por los álcalis es una reacción que presenta sumo interés para el estudio de los fenómenos que se producen en el envejecimiento de los licores. Si se calienta en presencia de una pequeña cantidad de álcali una mezcla de acetato de amilo y de valerianato de metilo, se observa, al cabo de cierto tiempo, producción de valerianato de amilo y acetato de metilo; es decir, una doble descomposición de los ésteres.

Béhal, que ha estudiado mucho el problema, supone que siempre que se caliente en presencia de una pequeña cantidad de álcali una mezcla de ésteres, se produce entre ellos una doble descomposición, tendiéndose a un estado final en el que en los ésteres formados haya la mayor semejanza posible entre el peso molecular del alcohol y el del ácido; por ejemplo, en el caso anterior el ácido valeriánico se esterifica con el amilo, y el ácido acético con el metilo.

En los licores recién destilados se encuentra (cuando proceden del vino) acetato de amilo y enantato de etilo; por envejecimiento se produce el equilibrio en la molécula, formándose enantato de amilo, que parece ser uno de los ésteres del aroma de los licores añejados. Industrialmente se consigue el rápido envejecimiento de los licores catalizando estas dobles descomposiciones por indicios de álcali.

Alcoholisis de los bálsamos

Estudiada la alcoholisis en general, procede estudiar la alcoholisis en los bálsamos, para lo cual conviene describir antes lo que son, y decir de qué se componen, principalmente la parte volátil, la más interesante desde el punto de vista terapéutico.

Con el nombre de bálsamo se designan líquidos espesos, viscosos, pegajosos, que fluyen espontánea o no espontáneamente de ciertas plantas, o pueden obtenerse de ellas mediante expresión. Se consideran como disoluciones de resinas en las esencias, o como mezcla de unas con otras. A consecuencia de las esencias que en los bálsamos están contenidas, poseen fuertes olor y sabor aromáticos; privándolos, por destilación con vapor de agua, de la parte volátil, quedan como residuo resinas inodoras, frágiles y pulverizables.

BÁLSAMO DE TOLÚ

El bálsamo de tolú es el zumo resinoso de la *Toluifera Balsamun* o *Myroxilum toluiferum*, árbol de la familia de las papilionáceas, indígena de la América del Sur. Su obtención es análoga a la de la resina de pino; es decir, que se apela a practicar incisiones en los árboles y recoger en depósitos especialmente adaptados para el caso los zumos que fluyen por ellas. El producto reciente es líquido pardo-amarillento, espeso, de olor agradable y sabor aromático. El corrientemente comercial es sólido, a veces cristalino, pardo-rojizo y pulverizable, soluble en el alcohol, el éter, el cloroformo, la acetona y las lejías de sosa o de potasa; en el éter de petróleo es casi insoluble.

La composición asignada a este bálsamo (1) por casi todos los autores es la siguiente: Consta esencialmente de una parte fija y otra volátil; desde el punto de vista farmacéutico, la más interesante hállase formada por pequeñas cantidades (1 por 100) de un hidrocarburo de fórmula $C_{10}H_{16}$ que denominan toleno, ligeramente dextrogiro, que hierve entre 160°-170°, y es arrastrable con el vapor de agua. Contiene también una mezcla de ésteres ($7\,^1/_2$ por 100) bencil-benzoico y bencil-cinámico y ácidos benzoico y cinámico libres, y cosa de 0,5 por 100 de vanillina. La parte fija está formada por 70 u 80 por 100 de resina, que mediante saponificación da

(1) Schmidt, t. III, pág. 401.

ácidos cinámico y benzoico, y un alcohol resinoso con tanino, tolurresinotanol, de fórmula $C_{16}H_{14}O_3(O.CH_3)OH$ (P. Oberlander); por destilación seca, el bálsamo de tolú da tolueno $C_6H_5.CH_3$.

BENJUÍ

El benjuí es una resina que se obtiene como producto patológico y que fluye, bien por excreción espontánea, bien por incisiones, de la corteza del *Styrax Benzoin*, estericácea arbórea, en Siam, Java, Borneo y Sumatra. El aspecto del benjuí es muy diferente, según las clases comerciales. Generalmente se presenta en masas pardo-agrisadas, porosas y desmoronables, de olor agradable, parecido al de la vanillina; el sabor es balsámico, funde hacia 100° y desprende vapores de ácido benzoico. También separa el ácido benzoico el agua hirviendo; es soluble en alcohol, 1:5, menos las impurezas, y el líquido se pone lechoso por adición de agua. Es también soluble en éter y no lo es, o muy poco, en éter de petróleo.

La composición asignada a este producto es diferente, conforme a la procedencia. El que viene de Siam contiene ácido benzoico libre, vanillina en cantidad de 0,15 por 100 y 0,3 por 100 de un líquido neutro que parece ser un éter benzoico. La mayor parte está constituído por una mezcla de éter benzorresinol benzoico *(benzorresinol)* y éter siarresinotanol benzoico *(siarresinotanol)*. El de Sumatra contiene ácidos benzoico y cinámico libres, indicios de benzaldehido y benceno (Lüdy), vanillina 1 por 100 y éter fenilpropil cinámico, 1 por 100 de estiracina, cinamato de esterilo $C_9H_7O_2C_9H_9$ y 0,3 por 100 de éter bencilcinámico, más los alcoholes resínicos. El benjuí procedente de Penang (raro en el comercio) contiene ácidos cinámico y benzoico libres.

BÁLSAMO DEL PERÚ

Se da el nombre de bálsamo del Perú al zumo resinoso del *Toluifera Pereirae*, papilionácea indígena de San Salvador. Para su obtención se descorteza el tronco de la planta viva, y la parte descortezada se calienta con teas encendidas, recogiendo con trapos el zumo que fluye por las heridas.

El bálsamo del Perú forma un líquido espeso que no se estira en hebras, rojo pardusco, transparente en capa delgada, de olor agradable, parecido

al de la vainilla, y sabor acre. El agua separa de él ácido cinámico; es soluble en alcohol y en el éter de petróleo se disuelve la parte volátil o cinameína, pero no la parte formada por los resinotanoles.

La composición del bálsamo del Perú es la siguiente:

Consta, en lo esencial, de una parte volátil y otra fija; a la primera, llamada cinameína, le han asignado diferente composición, según Kraut: consta de una mezcla de éteres bencil-cinámicos y bencil-benzoicos, H. Trog dice que está compuesta en su mayor parte por éter bencil-benzoico y sólo en mínima parte por el éter bencil-cinámico. No pudo descubrir Trog en el bálsamo del Perú estiracina, alcohol bencílico ni ácido benzoico libre. La parte fija está constituída por los resinotanoles. H. Thoms encontró que la cinameína se componía de éter bencil-benzoico y bencil-cinámico, así como de los éteres correspondientes del peruviol $C_{13}H_{21}$-OH, que es un alcohol dextrogiro de olor a miel, peso específico 0,866-17°,5 y que hierve a 139°-140° (7 m/m. de presión).

ESTORAQUE

El estoraque se obtiene por fusión, mediante el agua caliente, de la corteza y la albura de los troncos heridos del *Liquidambar orientale,* árbol de la parte meridional del Asia Menor.

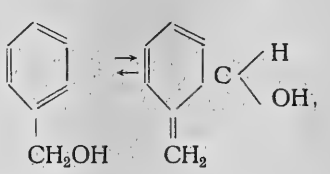
Consta en lo esencial de una mezcla variable de resina con ésteres cinámicos de diferentes compuestos. Según Tschirch, contiene el estoraque 23 por 100 de ácido cinámico, 24 por 100 de ácido cinámico combinado, 27 por 100 de éter aromático y 2 por 100 de estirol y vanillina; el resto está compuesto de resina y agua.

Resultados que pueden obtenerse de la alcoholisis

El alcohol etílico sustituirá en sus ésteres a los alcoholes cinámico y bencílico, por tener éstos mayor peso molecular y, por consiguiente, menor velocidad de esterificación que el alcohol etílico, el cual, por otra parte, se halla en estado de mayor concentración. Quedarán libres los alcoholes, y los ácidos se encontrarán en forma de ésteres etílicos. Su destilación fraccionada permite separarlos bien y mediante saponifcación aislar luego los ácidos, que se acaban de purificar muy bien por cristalización fraccionada.

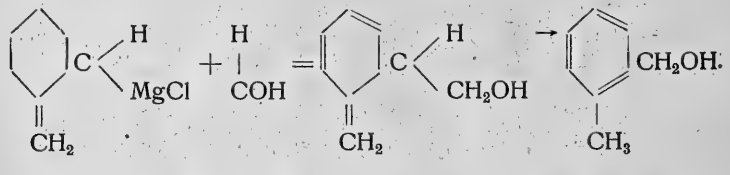
No pudimos encontrar alcohol bencílico; los alcoholes de esta clase se

resinifican con facilidad por la acción de los ácidos, sobre todo en caliente; el ClH, empleado como catalizador de la alcoholisis, los resinificará. Es un hecho conocido que los ésteres de los alcoholes bencílicos no se pueden obtener por el método corriente de calentar el alcohol y el ácido en presencia de hidrogeniones, fenómeno que podría explicarse mediante la tautomería del alcohol,



suponiendo que la forma ortoquinónica no es estable en presencia de los ácidos y que va resinificándose a medida que el cambio tautomérico se realiza.

Caso análogo acontece en la reacción anormal del magnesiano del cloruro de bencilo con el aldehido fórmico, que en vez de obtenerse el alcohol feniletílico resulta una forma tautomera suya:



Si en lugar de catalizar la alcoholisis con una pequeña cantidad de ácido—procedimiento que he adoptado y que presenta la ventaja de emplear un reactivo más suave que altera poco la constitución de los productos formados—se efectúa saturando con ClH la disolución alcohólica del bálsamo, en este caso se encuentra el alcohol bencílico en forma de cloruro de bencilo; el ácido clorhídrico a tan gran concentración esterifica el alcohol bencílico antes de resinificarse. También puede encontrarse intacto el alcohol bencílico si se cataliza la alcoholisis por indicios de álcali.

Resultados obtenidos

Por alcoholisis del bálsamo del Perú, se han hallado los ácidos cinámico y benzoico e identificado el peruviol y el estirol.

No están conformes los autores en la composición de la parte volátil de este bálsamo. Según Kraut, consta de una mezcla de ésteres bencil-benzoico y bencil-cinámico; H. Trog la considera formada por éster ben-

cil-benzoico y sólo en mínima parte por éster bencil-cinámico; Trog no pudo descubrir en este bálsamo estiracina, alcohol bencílico y ácido benzoico libres. H. Thoms encontró que la cinameína se componía de los ésteres bencil-benzoico, bencil-cinámico y ésteres del peruviol, que es un alcohol dextrogiro, como ya queda indicado.

Por alcoholisis del bálsamo de tolú se han encontrado ácidos benzoico y cinámico y un producto que suponemos sea toleno, habiendo sido indicados también como componentes volátiles de este bálsamo una mezcla de éster bencil-benzoico y bencil-cinámico en cantidad de 1,7 por 100 y un hidrocarburo de la fórmula $C_{10}H_{16}$, que denominan toleno, en cantidad de 1 por 100; hállase asimismo 0,5 por 100 de vanillina.

Por alcoholisis del benjuí se han encontrado ácidos benzoico y cinámico, describiéndose indicados los mismos ácidos como componentes de la parte volátil en forma de ésteres bencil-benzoico y bencil-cinámico, aunque en algunas suertes comerciales este último suele faltar; también contiene cantidades pequeñísimas de vanillina.

Por alcoholisis del estoraque se han obtenido ácido cinámico y alcohol cinamílico, habiéndose descrito como componente de su parte volátil éster cinámico y pequeñas cantidades de estirol y vanillina.

Nota.—No pueden obtenerse como productos volátiles en la alcoholisis los procedentes de la parte resinosa del bálsamo. Los ácidos resínicos que la forman no se esterifican por el método clásico del alcohol y el ClH y los resinotanoles no dan ésteres. No obtenemos, por lo tanto, más que los componentes de la parte volátil, que son al mismo tiempo, conforme queda dicho, los de acción terapéutica más interesante.

Interés industrial de la alcoholisis

El procedimiento de la alcoholisis de los bálsamos puede tener cierto interés, desde el punto de vista industrial, pues los ésteres que se forman son fácil y casi completamente separables mediante destilación fraccionada, y su saponificación da ácidos de gran pureza, siendo luego innecesaria la cristalización y decoloración previa con carbón animal, indispensable siempre en el procedimiento clásico de tratar los materiales por los álcalis y subsiguiente precipitación con los ácidos.

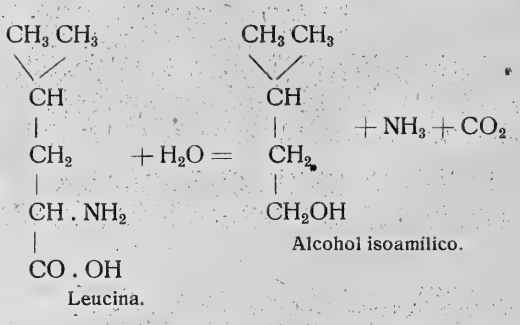
Los resultados obtenidos mediante la alcoholisis concuerdan con los de otros autores al respecto de cuanto hemos encontrado, con la ventaja de haberlos logrado con mayor rapidez y la seguridad de encontrar más fácilmente los ácidos de poco peso molecular, los cuales, conforme queda

dicho en otro lugar, pudieran pasar desapercibidos merced a su gran solubilidad, empleando los métodos fundados sólo en la cristalización fraccionada como procedimiento de separación. Por todo lo cual puede considerarse excelente el método de la alcoholisis, cuando se trate de investigar la parte volátil de los bálsamos.

Bioquímica de los bálsamos

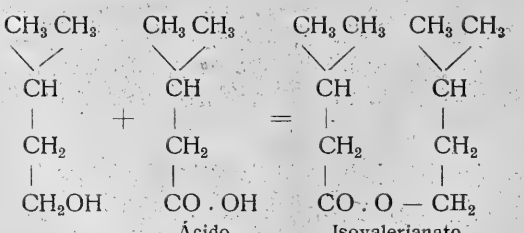
¿Por qué mecanismo químico se produce la parte volátil de los bálsamos en la planta?

Es en la actualidad idea corriente el atribuir a las transformaciones de los albuminoides la producción de las esencias. Carracido (1) así las estudia y dice: «Es muy instructivo el origen del isovalerianato de isoamilo, a que se atribuye el aroma de las manzanas. Al madurar el fruto se inicia la descomposición de sus albuminoides, y la leucina, según diremos, se convierte en alcohol isoamílico, transformándose parcialmente en ácido isovaleriánico, al mismo tiempo que la esterificación se efectua.



Leucina.

Alcohol isoamílico.



Ácido isovaleriánico.

Isovalerianato de isoamilo.

Por igual mecanismo puede explicarse la transformación del acetato de isoamilo a que se atribuye el aroma de la pera y la del butirato de etilo a que se atribuye el de las ananas.» En realidad, en la planta, por faltar en

(1) *Tratado de Química Biológica.*

ella la excreción de la orina que permite en los animales la salida al exterior de los productos de degradación de las substancias que los constituyen, tienen necesariamente que seguir transformándose las moléculas que las forman. A esto es debido que la degradación de los albuminoides, sencilla y clara en el organismo animal, desde el punto de vista químico, se complique enormemente en la planta, dando origen a la formación de substancias cuya procedencia no se ve muy clara.

Mi opinión es que el origen de la parte de ésteres de los bálsamos debe buscarse en un aminoácido, en la fenilalanina

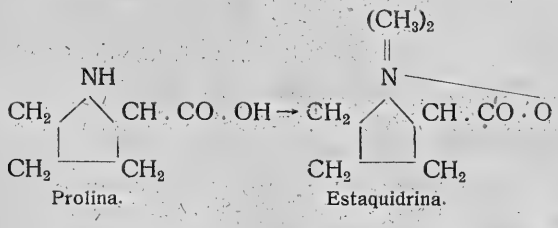
$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}CO \cdot OH$$

El organismo vegetal posee tendencia muy marcada a la metilación total del grupo amino de los aminoácidos, produciendo las betaínas correspondientes. Estas bases se encuentran en gran número y cantidad en casi todas las plantas. Por metilación de la glicocola prodúcese la betaína clásica, que se encuentra en la raíz de la remolacha.

$$\underset{\displaystyle CO - O}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{|}{N(CH_3)_3}$$

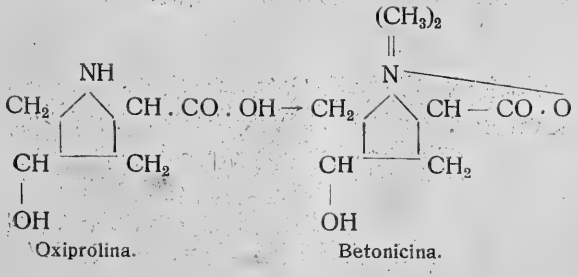
Betaína.

Por metilación de la prolina se produce la estaquidrina, que se encuentra en los tubérculos de *Stachys tubifera,* en las hojas de naranjo, etc.



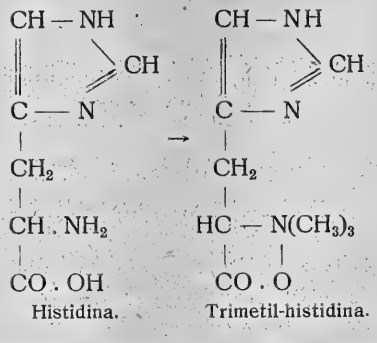
Prolina. Estaquidrina.

De la oxiprolina se deriva la betonicina, que se encuentra en gran cantidad en la *Betonica officinalis*.



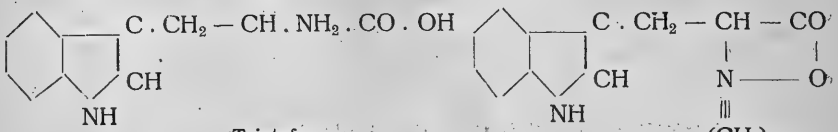
Oxiprolina. Betonicina.

La betaína de la histidina se encuentra en abundancia en el *Boletus edulis*.



Histidina. Trimetil-histidina.

La hipaforina, encontrada por Greshoff en las hojas de *Erythina Hypaphorus*, está constituída por la betaína del triptofano.



Triptofano.

Sin embargo, la betaína de la fenilalanina no ha sido encontrada nunca en la Naturaleza ni ha sido descrita como producto de síntesis; esta betaína no es estable; se descompone en el acto de su formación, dando ácido cinámico y trimetilamina.

He ensayado su síntesis, haciendo actuar la trimetilamina sobre el ácido 1-bromo 3-fenilpropiónico. A diferencia de lo que pasa con el amoníaco, que actúa sobre este ácido produciendo fenilalanina y bromuro amónico, la trimetilamina forma primeramente el bromhidrato de la betaína, que no es estable y se descompone en el acto, dando ácido cinámico y bromuro de trimetilamina.

I. $C_6H_5-CH_2-CH.Br-CO.OH+2NH_2=C_6H_5-CH_2-CH.NH_2-CO.OH$
Ác. α bromo, β fenilpropiónico. Fenilalanina.

II. $C_6H_5-CH_2-CH.Br-CO.OH+N=(CH_3)_3=C_6H_5-CH_2-CH(N(CH_3)_3BrH)-CO.OH\rightarrow$

III. $\rightarrow C_6H_5-CH=CH-CO.OH+BrH.N(CH_3)_3$
Ác. cinámico. Br. de trimetilamina.

Si el bromhidrato de esta betaína es tan inestable, la base libre lo será mucho más. La betaína que se produzca en la planta por metilación de la fenilalanina se descompondrá, dando ácido cinámico. Este modo de actuar explicaría el origen del ácido cinámico en las plantas productoras de bál-

samo. Por la acción de las oxidasas, el ácido cinámico es oxidado con facilidad, dando benzaldehido; es una de las reacciones típicas de las oxidasas.

$$C_6H_5 - CH = CH - CO \cdot OH + O = C_6H_5 - CH + \begin{matrix} O \\ \| \\ CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

Ác. cinámico. Benzaldehido. Ác. Oxálico.

Esta reacción puede explicar el origen del benzaldehido, con tanta frecuencia encontrado en las plantas. En ellas, como en muchos tejidos animales, encontramos un fermento especial, la aldehidomutasa, que tiene la propiedad de actuar sobre los aldehidos, produciendo una oxidación correlativa de sus moléculas, oxidándose una a costa de la otra, para producir, en este caso, ácido y alcohol bencílico, que se esterifican mutuamente. Esta reacción, que producimos en los laboratorios por la acción de la potasa concentrada, y más suavemente por el alcoholato de aluminio, la producen tales fermentos aun en presencia de agua:

$$2C_6H_5 = COH \rightarrow C_6H_5CO \cdot OCH_2 - C_6H_5.$$

La presencia en las plantas productoras de bálsamos de una aldehidomutasa explicaría el origen en ellos del alcohol bencílico y del ácido benzoico.

Para darnos cuenta del origen bioquímico de todos los componentes, sólo restaría el admitir que el alcohol cinámico proceda de una reducción del ácido.

Fenilalanina-metilación (trimetilfenilalanina → Ác. cinámico → Reducción-Alcohol cinámico.
Oxidación.
Benzaldehido.
Aldehidomutasa.

Ác. benzoico. Alcohol bencílico.

En apoyo de semejante hipótesis, se puede citar: 1.° La inestabilidad de la betaína y su transformación en ácido cinámico. 2.° En el estoraque no se encuentran sino ácido y alcohol cinámico; es decir, que el ácido cinámico es anterior al ácido benzoico y al alcohol bencílico. En la planta productora del estoraque faltaría la oxidasa.

***

Por el gran interés que para mí tenía el conocimiento de la betaína de la fenilalanina, he intentado su síntesis empleando tres procedimientos, habiendo fracasado en todos.

1.° Por la acción de la trimetilamina sobre el ácido α-bromo fenilpropiónico. Este ácido lo he preparado primeramente por el método clásico de Fischer, que consiste en la bromación del ácido bencilmalónico y descarboxilación por calentamiento. El ácido bencilmalónico, que se obtiene por síntesis malónica a partir del éter malónico y del cloruro de bencilo, tiene un átomo de carbono terciario con un hidrógeno lábil, sustituíble fácilmente por el bromo.

$$\begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot Na \\ | \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl = \begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH - CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array} + ClNa,$$

Éter malónico sodado. Cloruro de bencilo.

$$\begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CO \cdot ONa \\ | \\ CH \cdot CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot ONa \end{array} + 2C_2H_5OH,$$

Éter dietílico del ácido bencilmalónico. Bencilmalonato sódico.

$$\begin{array}{l} CO \cdot ONa \\ | \\ CH \cdot CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot ONa \end{array} + 2ClH = \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH \cdot CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + 2ClNa,$$

$$\begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH \cdot CH_2C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CBr - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + BrH,$$

$$\begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CBr \cdot CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + Calor = C_6H_5 - CH_2 - \underset{\text{Ác. α bromo, β fenilpropiónico.}}{CH \cdot Br - CO \cdot OH} + CO_2.$$

2.° Pero, además de este método, que sólo da un producto oleoso incristalizable, y cuya cristalización sólo la ha podido conseguir Fischer, previa destilación en el vacío catódico, he ensayado otro con muy buen resultado, que da directamente el producto muy puro cristalizado. Partiendo del ácido fenilpropiónico, hoy producto industrial, que se prepara con gran facilidad por hidrogenación catalítica del ácido cinámico, se ob-

tiene el cloruro correspondiente mediante la acción del Cl_5P. Este cloruro de ácido, como todos, se broma en posición α. Tratando el cloruro de bromo-fenilpropilo por el agua, se descompone, dando el ácido bromado, que al cabo de tiempo cristaliza en masa.

$$C_6H_5 - CH = CH - CO \cdot OH + H_2 = C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO \cdot OH,$$

Ác. cinámico. Ác. fenilpropiónico.

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2CO.OH + PCl_5 = POCl_3 + ClH + C_6H_5CH_2 - CH_2 - CO.Cl,$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO \cdot Cl + Br_2 = C_6O_5 - CH_2CHBr - CO \cdot Cl,$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CHBr \cdot CO \cdot Cl + H_2O = C_6H_5CH - CHBr - CO \cdot OH + ClH.$$

Ác. α bromo, β fenilpropiónico.

El ácido α-bromo fenilpropiónico, preparado por cualquiera de estos procedimientos, da, conforme antes dijimos, ácido cinámico y bromuro de trimetilamina tratándolo por la trimetilamina.

3.° Partiendo del aldehido fenil-etílico, se forma, mediante la acción del bisulfito sódico, el compuesto bisulfítico del aldehido fenil-etílico, que por la acción del cianuro sódico produce la cianhidrina fenil-etílica, la cual, tratada por la dimetilamina, produce el nitrilo del ácido dimetilamino-fenilpropiónico. Cuando se adiciona a este cuerpo ioduro de metilo, Io fija íntegramente, resultando el iodometilato del nitrilo del ácido dimetilamino-fenilpropiónico, el cual, tratado por óxido de plata húmedo, y dejado en contacto del agua cierto tiempo, pasa por las fases hidrato de amonio cuaternario, saponificación del nitrilo, producción de betaína, por pérdida de agua entre el hidroxilo y el carboxilo, y, finalmente, producción de ácido cinámico y trimetilamina, no siendo estable ninguno de estos compuestos hasta llegar al ácido cinámico.

$$C_6H_5 - CH_2COH + SO_3NaH = C_6H_5 - CH_2 - CH \begin{cases} SO_3Na \\ OH \end{cases}$$

Aldehido feniletílico. Compuesto bisulfítico del aldehido.

que más

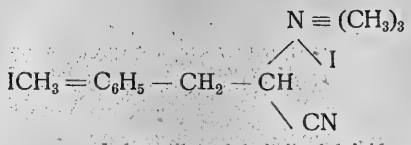
$$CNNa = C_6H_5 - CH_2 - CH \begin{cases} OH \\ CN \end{cases}$$

Cianhidrina feniletílica.

$$C_6H_5 - CH_2 - CH \begin{cases} OH \\ CN \end{cases} + NH(CH_3)_2 = C_6H_5 - CH_2 - CH \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ CN \end{cases}$$

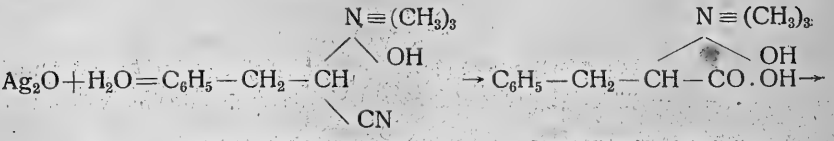
Nitrilo del ácido dimetilamino-fenilpropiónico.

que más

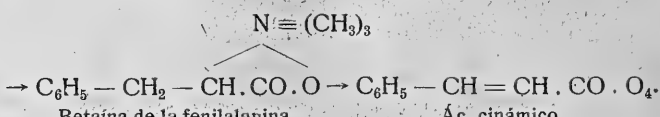


Iodometilato del nitrilo del ácido dimetilaminofenilpropiónico.

que con



Base de amonio cuaternaria. Saponificación del nitrilo.



Betaína de la fenilalanina. Ác. cinámico.

PARTE EXPERIMENTAL

Alcoholisis del bálsamo de tolú

En un matraz, de dos litros de capacidad, se ponen 250 gramos de bálsamo de tolú en pedacitos, y 500 gramos de alcohol de 97°. Se tara el matraz con el contenido, y se hace pasar por el líquido una corriente de ClH seco, hasta que aumente de peso 3 por 100 del de alcohol empleado; es decir, 15 gramos.

Nota.—Para esta operación se dispone un matraz de uno o dos litros de capacidad, que ha de contener la mezcla productora de ClH, provisto de tubos de seguridad y desprendimiento; éste unido a un frasco lavador, enlazado con un tubo de vidrio de suficiente longitud para que pueda penetrar en el líquido alcohólico. El matraz que ha de contener la mezcla productora de ClH se coloca en condiciones de poderle calentar. Una vez montado el aparato, se carga el matraz con 500 gramos de ClNa granulado, 250 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico de 66° y 100 centímetros cúbicos de agua; la mezcla de ésta y de ácido sulfúrico se hace con antelación, para que se halle fría cuando se ponga en el matraz dicha mezcla; cuando está hecha en las proporciones apuntadas, tiene la propiedad de

no desprender ácido clorhídrico en frío, y a medida que se calienta, se consigue con perfecta regularidad la corriente de aquel gas, bastando para interrumpirla retirar el fuego, quedando por largo tiempo la mezcla en condiciones de desprender ácido clorhídrico con sólo calentarla de nuevo hasta su completo agotamiento.

***

Una vez disuelta la cantidad fijada de ácido clorhídrico en el líquido alcohólico, se monta el matraz que la contiene, con refrigerante ascendente sobre baño de María, y se hierve a reflujo durante seis horas. En estas condiciones, los ácidos contenidos en el bálsamo, libres o combinados, formando diferentes ésteres, pasan todos al estado de ésteres del alcohol etílico, fácilmente caracterizables, quedando en libertad los alcoholes con los cuales estaban combinados. Antes de proceder a la destilación de los productos volátiles, con vapor de agua, es conveniente neutralizar en su mayor parte el ácido clorhídrico existente, para evitar la saponificación de los ésteres al hervirlos con agua en un medio muy ácido; lógrase esto disolviendo en la menor cantidad posible de agua 20 gramos de carbonato sódico, que se añaden a la disolución alcohólica de los ésteres, y ya en tales condiciones puede someterse a la destilación con vapor de agua.

ARRASTRE DE LOS ÉSTERES Y DEMÁS PRODUCTOS VOLÁTILES CON VAPOR DE AGUA

Para separar los ésteres y demás productos volátiles contenidos en la mezcla alcohólica de las resinas del bálsamo, se procede arrastrando la parte volátil con vapor de agua. Para esto se emplea el artificio corriente, que consiste en el generador de vapor con tubo de seguridad y desprendimiento, serpentín para sobrecalentarlo, matraz con un tubo de entrada hasta el fondo y otro de desprendimiento, que va unido al refrigerante. En esta operación es indispensable el uso del serpentín de sobrecalentar el vapor, pues siendo muy pequeña la tensión de los vapores del éster cinámico a 100°, pasa con gran lentitud, y así se condensaría gran cantidad de agua en el matraz, lo cual sería molesto y entorpecería la operación.

que dura aproximadamente veinte horas, al término de las cuales el agua que destila nada deja por el reposo. Reunidos los líquidos destilados y reposados, se separan dos capas: una inferior, pequeña, formada por los ésteres principalmente, y la superior, hidroalcohólica, con una pequeña cantidad de productos disueltos; recogida la inferior por medio de un embudo de separación, se seca sobre sulfato de sosa anhidro, y una vez desecados los productos volátiles, se someten a la destilación fraccionada a presión reducida.

Nota.—Para ello se dispuso el aparato de la siguiente forma: sobre baño de aceite se coloca un matraz de 100 c. c. de destilación fraccionada, con un buen tapón de goma provisto de un orificio que da paso a un tubo de vidrio de poco mayor diámetro que el termómetro necesario; este tubo, convenientemente estirado a la lámpara, es el que ha de servir como capilar y para alojar el termómetro, a cuyos fines se requiere: 1.°, que su parte más ancha permita introducir el termómetro de manera que el depósito de mercurio quede dos centímetros por debajo del arranque del tubo de desprendimiento de los vapores, y 2.°, que la punta estirada hasta ser capilar llegue al fondo del matraz; se prueba la buena construcción del extremo capilar soplando con fuerza teniendo la punta introducida en agua y advirtiendo cómo no se desprenden burbujas, bien claramente notadas cambiando el agua por el éter. Al tubo de desprendimiento del matraz se adapta un pequeño refrigerante de Liebig y un buen tapón de goma que ajuste con el aparato de recoger los líquidos destilados, para lo cual se utilizó el de Brüll, cuya tubuladura inferior se unía al manómetro, y éste a la trompa, procediendo a hacer el vacío. Cuando el manómetro está fijo, a presión conveniente, se calienta el baño de aceite, en el que también se pone un termómetro para conocer su temperatura.

RESULTADO DE LA PRIMERA DESTILACIÓN

1.ª	fracción	hasta	100°	18 mm.	de presión.
2.ª	»	desde	100°-104°	»	»
3.ª	»	»	104°-125°	»	»
4.ª	»	»	125°-145°	»	»

Recogidas las fracciones, resultan de un volumen sensiblemente igual, habiéndose notado durante la destilación dos momentos en los que el termómetro permaneció casi fijo; fué en la fracción 104 y a 145. Ello indica que probablemente hay dos fracciones bien definidas, y con objeto de comprobarlo, procedimos a nueva destilación fraccionada de las fraccio-

nes con el matraz especial descrito en la operación final. Para ello se colocó en el matraz, una vez montado el aparato, la primera fracción, y se destiló hasta que el termómetro marcó 100°; en este momento se interrumpe la destilación y se pone sobre el residuo que queda en el matraz la segunda fracción, y se continúa destilando sin cambiar el recipiente donde se recoge el destilado, hasta que el termómetro marque otra vez 100°; cuya temperatura llegada se cambia el colector y se calienta hasta 104°; se interrumpe de nuevo la destilación, se agrega la fracción siguiente y se continúa tal marcha hasta terminar con todas las fracciones.

RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA SEGUNDA DESTILACIÓN

1.ª fracción	hasta		100°	7 gr.
2.ª	»	desde	100°-104°	15 »
3.ª	»	»	104°-125°	7 »
4.ª	»	»	125°-145°	19 »

Durante las dos destilaciones la temperatura del baño es superior a la marcada en cada fracción en 20°-30°, acentuándose esta diferencia algo más, 40°-50°, al finalizar.

ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES

Primero se procede al análisis físico de las fracciones por su índice de refracción, el cual, como veremos durante el curso de este trabajo, da algunas veces indicaciones tan precisas que reduce el análisis químico solamente a un trabajo de comprobación de lo ya deducido por el análisis físico.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE LAS FRACCIONES

El índice de refracción se midió con el refractómetro de Abbe, observando la reflexión total en una sutilísima capa de éster comprendida entre dos prismas, uno de ellos móvil, para facilitar la colocación de la substancia. La luz se hace penetrar en los prismas por medio de un espejo y con un anteojo móvil, cuyo movimiento se sigue en un arco graduado, se ob-

serva la reflexión, indicada cuando el límite neto de la posición clara y la obscura pasa por el punto de intersección de dos líneas en forma de cruz que aparecen en el campo de visión del anteojo. Leyendo el número de divisiones recorridas por el anteojo sobre el arco graduado, se tiene directamente el índice de refracción. Si la luz empleada no es monocromática, el límite clarobscuro no es neto, por ser diferente el ángulo de reflexión total para cada rayo del espectro luminoso. Esto se evita moviendo el compensador de izquierda a derecha hasta lograr la perfecta delimitación de las dos zonas.

DATOS OBTENIDOS

1.ª fracción	hasta	100°	n_D^{12}	= 1,5093
2.ª »	desde	100°-104°	»	= 1,5105
3.ª »	»	104°-125°	»	= 1,5215
4.ª »	»	125°-145°	»	= 1,5618

Tablas de Landolt:

$N_D^{14} = 1{,}5057 =$ B. de etilo.
$N^{20} = 1{,}5598 =$ C. »

Como puede verse por los índices de refracción, los obtenidos para la segunda y cuarta fracción corresponden casi con exactitud a los marcados en las tablas Landolt para el benzoato y el cinamato de etilo; pues las pequeñas diferencias observadas, por exceso en la segunda y defecto en la cuarta, se explican por no haber sido completamente separadas en la destilación las fracciones, y contener la correspondiente del benzoato pequeñas cantidades de cinamato, y a la inversa. La tercera fracción, cuyo índice es intermedio entre la segunda y la cuarta, es, conforme luego veremos, una mezcla de las dos, y la primera fracción es mezcla de benzoato con pequeñísimas porciones de cinamato y otro producto de punto de ebullición más bajo, y que en proporciones también pequeñísimas se encuentra en las otras fracciones.

EXAMEN QUÍMICO DE LAS FRACCIONES

Con las orientaciones adquiridas por el análisis físico se procede al análisis químico. La marcha general seguida consiste en saponificar las fracciones con sosa alcohólica, extraer con éter en la parte no saponifica-

da, tratar con ácido clorhídrico la sal sódica formada, y cristalizar fraccionadamente los ácidos obtenidos.

Técnica seguida.—Como gran parte de este trabajo consiste en separación de ácidos por cristalización fraccionada, y con el fin de adquirir la máxima garantía en su buena práctica, comenzamos saponificando aquellas fracciones cuyo índice de refraccion indicaba ser menos complejas; esto es, la segunda y la cuarta.

Saponificación de la fracción segunda = 100°-104°.—En un matraz de 200 c. c. se disuelven tres gramos de sosa cáustica en 50 c. c. de alcohol de 96°. Una vez preparada la disolución, se añade sobre ella la fracción que se desea saponificar, de modo que la cantidad agregada pueda ser saponificada íntegramente por la sosa contenida en el matraz; en esta ocasión se pusieron siete gramos de la fracción 104°. La saponificación comienza en el momento del contacto, lo cual se conoce por insolubilizarse la sal sódica; para realizarla completamente, se calienta durante dos horas sobre baño de María, a reflujo. Terminada la saponificación se añadieron 200 gramos de agua con objeto de disolver la parte saponificada, y quedó insoluble una pequeña cantidad de una substancia aceitosa, emulsionada en el líquido; se extrajo con éter, y una vez separado éste por destilación, dejó un residuo tan escaso, que era imposible estudiarlo; lo creo formado por un hidrocarburo ya descrito en este bálsamo con el nombre de toleno, de fórmula $C_{10}H_{16}$ y punto de ebullición 160°-170°. A la disolución acuosa se le añade ácido clorhídrico para poner en libertad los ácidos orgánicos, los cuales, ya aislados, se disuelven en una pequeña cantidad de éter que se separa al cambiar la reacción de alcalina en ácida; se calienta en todo en el baño de María para expulsar el éter y concentrar el líquido hasta mitad de su volumen, y se deja cristalizar. Recogidos los cristales, y secos sobre el vacío sulfúrico, el punto de fusión es 11c°-120°, que indica cómo se trata de ácido benzoico casi puro, pues el punto de fusión de éste es 120°-121°. Concentradas las aguas madres, los segundos y terceros cristales obtenidos tienen el mismo punto de fusión 119°-120°, y así damos por terminado el estudio de esta fracción, como se ve, constituída por benzoato de etilo y una pequeña cantidad de toleno (?).

Saponificación de la fracción 145°:

Saponificada por el procedimiento antes descrito, y empleando aproximadamente las mismas cantidades, descompuesta la disolución de la sal sódica con el ácido clorhídrico, previa concentración del líquido a la mitad de su volumen, los cristales obtenidos dieron un punto de fusión de 132°,4, el mismo de los segundos y terceros cristales obtenidos por la concentración de las aguas madres. Por recristalización de los primeros cristales se

obtuvieron otros que fundieron a 134°,5, que pueden considerarse ácido cinámico puro, lo cual, unido a los datos suministrados por el índice de refracción, demuestra que esta fracción está constituída por éster cinámico y pequeñas cantidades de éster benzoico.

Saponificación de la fracción 104°-125°.—Saponificada la fracción, para lo cual se emplearon iguales cantidades y procedimientos que en las anteriores, y descompuesta la disolución sódica con ácido clorhídrico, se concentra la disolución y se recogen los cristales que dan un punto de fusión de 94°-95°; se procede a cristalizarlos fraccionadamente. Para ello operamos de la siguiente manera, teniendo en cuenta la solubilidad en el agua de los ácidos benzoico y cinámico (1 : 380)15° y (1 : 3000)15°, aproximadamente. Disolvimos los cristales obtenidos en la cantidad suficiente de agua para que pudieran quedar disueltos a 15°, suponiendo que fueran de ácido benzoico, se pusieran 380 gramos de agua por gramo de substancia. Enfriada la disolución, se recogen unos primeros cristales cuyo punto de fusión es de 112°-115°; por concentración de las aguas madres se obtiene:

Segundos cristales, 117°-118°.

Terceros ídem, 118°-119°.

Cuartos ídem, 115°-117°.

Procédese a la cristalización fraccionada de los diferentes cristales obtenidos.

Cristalización fraccionada de los cristales que funden a 112°-115°:

Primeros cristales, 133°,5.

Segundos ídem, 119°,20.

Terceros ídem, 119°,20.

Como se ve, estos cristales estaban constituídos por dos ácidos cuyos puntos de fusión corresponden a los ácidos cinámico y benzoico.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F. 117°-118°:

Primeros cristales, 131°-133°.

Segundos ídem, 118°-119°.

Terceros ídem, 119°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales 118°-119° P. F.:

Primeros cristales, 132°-133°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 119°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F. 115°-117°:

Primeros cristales, 131°-132°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 119°-120°.

El conjunto de la fracción 104°-125° está, pues, constituído por benzoato y cinamato de etilo.

Saponificación de la fracción hasta 100°.—Con el mismo procedimiento se saponifica esta fracción; el producto de ella no es completamente soluble en agua. Se extrae con éter la parte insoluble, la cual, después de evaporado el éter, queda en muy pequeña cantidad para su estudio y presenta el mismo aspecto que la separada en la fracción 100°-104° y que ya se indicó cómo podría ser toleno.

La disolución acuosa precipitada por el ácido clorhídrico y concentrada produce unos:

Primeros cristales, 119°-121° P. F.

Segundos ídem, 117°-119° P. F.

Por cristalización fraccionada de los cristales P. F. 119°-121° se obtiene:

Primeros cristales, 120°,5.

Segundos ídem, 119°.

Terceros ídem, 119°.

Por cristalización fraccionada de los cristales P. F. 117°-119° se obtiene:

Primeros cristales, 119°-121°.

Segundos ídem, 119°-121°.

Como se ve, esta fracción está constituída por ácido benzoico e indicios de ácido cinámico.

Alcoholisis del benjuí

En un matraz de dos litros de capacidad se colocan 200 gramos de benjuí con su peso de alcohol de 97°, se tara el matraz con su contenido y se hace pasar, adoptando el artificio descrito para el bálsamo de tolú, una corriente de ácido clorhídrico seco, hasta que el aumento de peso sea 3 por 100 del alcohol empleado; es decir, seis gramos. Se adapta al matraz un refrigerante ascendente, y se monta el aparato sobre el baño de María, donde se calienta durante seis horas; transcurrido este tiempo, y una vez frío, se neutraliza el líquido incompletamente con siete gramos de carbonato sódico anhidro, disuelto en la menor cantidad posible de agua, después de lo cual se dispone el matraz en condiciones de poder arrastrar los ésteres y demás productos volátiles con el vapor de agua. Como ya

dijimos anteriormente, es necesaria la sobrecalefacción del vapor, para evitar su condensación en el matraz, procurando que éste contenga siempre cierta cantidad de agua, pues de lo contrario el vapor sobrecalentado saponificaría en gran parte los ésteres formados. La duración de esta operación es, próximamente, como ya dijimos, de unas veinte horas, al cabo de las cuales el arrastre de los productos volátiles es completo.

Recogida la capa inferior, formada principalmente por los ésteres, y lavados los frascos con éter para disolver lo que queda adherido a ellos, se somete el conjunto a la desecación sobre sulfato de sosa desecado, se destila el éter y el residuo se traslada a un matraz apropiado procediendo a su destilación a presión reducida.

PRIMERA DESTILACIÓN

1.ª fracción	90°-100°	= 5 gr.
2.ª —	100°-140°	= 5 —
3.ª —	140°-144°	= 5 —

Durante la destilación se observa que el termómetro sube con lentitud en toda la primera fracción, sobre todo entre 90° y 95°; después de 100 en adelante sube rápidamente hasta 140, que vuelve a hacerlo con lentitud hasta 144. La temperatura del baño de aceite se mantiene unos 30° más elevada durante las dos primeras fracciones, subiendo la diferencia a 50° al final de la operación. Con estos datos, que sirven de orientación, se procede a una segunda destilación en el matraz especial empleado para el bálsamo de tolú, y siguiendo la misma técnica.

Los resultados de esta segunda destilación son los siguientes:

1.ª fracción	90°- 95° = 6	gr.	12 mm.
2.ª —	95°-140° = 3	—	
3.ª —	140°-144° = 2 1/2	—	

Por la temperatura a que destilan la primera y la tercera fracción, casi puede asegurarse que se trata de benzoato y cinamato de etilo, y que es la segunda una mezcla de ambos, lo cual se encuentra también corroborado por su análisis físico, pues, como se verá, los índices de refracción coinciden con el de estas substancias.

1.ª fracción	90°- 95° = N_D^{12} = 1,5096	Landolt:
2.ª »	95°-140° = » = 1,5355	N_D^{14} = 1,5057 B. de etilo.
3.ª »	140°-145° = » = 1,5592	» = 1,5598 C. »

Saponificada la primera fracción con sosa alcohólica, como se indicó para el bálsamo de tolú, tratada la disolución sódica con ácido clorhídrico, y concentrada, produce unos

Primeros cristales de P. F. 118°-119°; concentradas las aguas madres se obtiene:

Segundos ídem., 117°-119°.

Terceros ídem., 117°-118°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 118°-119°:

Primeros cristales, 120°-121°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 118°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 117°-119°:

Primeros cristales, 120°-121°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 118°-119°.

Atendiendo a los resultados del análisis físico y a los productos de las cristalizaciones, esta fracción hállase constituída por éster benzoico y pequeñísimas cantidades de éster cinámico.

Saponificación de la segunda fracción:

Obtenida la disolución sódica de los ácidos precipitados y concentrada, obtenemos unos cristales de punto de fusión 97°-99°.

Cristalización fraccionada de los cristales 97°-99°:

Primeros cristales, 114°-115°.

Segundos ídem, 117°-118°.

Terceros ídem, 118°-119°.

Cuartos ídem, 118°-119°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 114°-115°:

Primeros cristales, 132°-134°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 119°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 117°-118°:

Primeros cristales, 133°-134°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Terceros ídem, 118°-119°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 116°-117°:

Primeros cristales, 132°-134°.

Segundos ídem, 118°-119°.

Terceros ídem, 119°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 118°-119°:

Primeros cristales, 133°-135°.

*

Segundos ídem, 118°.

Terceros ídem, 119°.

Como puede deducirse de estos datos, los ácidos obtenidos en el benjuí son solamente cinámico y benzoico.

Alcoholisis del estoraque

200 gramos de estoraque y 200 gramos de alcohol de 97° se colocan en un matraz de dos litros, y se somete la mezcla a todas las operaciones descritas en la alcoholisis de los bálsamos de tolú y del benjuí.

Recogidos los productos de la destilación con vapor de agua, y una vez secos, se destilan a presión reducida, obteniéndose los siguientes resultados:

			Índice de refracción
1.ª fracción	117°-135°	14 mm.	Fracción 117-135 $N_D^{12} = 1{,}5447$
2.ª »	135°-142°	»	» 134-142 » $= 1{,}5592$

Por la temperatura a que pasan las fracciones y por índice de refracción, se deduce que en este bálsamo no hay ácido benzoico en cantidad; para comprobarlo se procede a la saponificación de la fracción 117°-135°. El producto de ella no es completamente soluble en agua, por lo cual la parte insoluble se digiere con éter. La disolución etérea se seca sobre sulfato sódico, y se destila el éter; queda por residuo una pequeña cantidad que luego estudiaremos. La disolución acuosa se precipita por ácido clorhídrico y se concentra; los cristales obtenidos por enfriamiento del líquido tienen un punto de fusión de 133°, y se procede a la cristalización fraccionada de este producto.

Primeros cristales, 134°-135°.

Segundos ídem, 134°-135°.

Terceros ídem, 132°-133°.

Cristalizados éstos a su vez fraccionadamente, todos dan ácido cinámico. El residuo de evaporar el éter hizo sospechar que se trataría de alcohol cinamílico; como la cantidad no permite destilarlo, para caracterizarlo hicimos su dibromuro, que es perfectamente cristalizable y funde a 74°; para lograrlo disolvimos el alcohol cinamílico impuro en cloroformo, y el bromo también, con objeto de diluirlo. Se añade éste muy poco a poco so-

bre la disolución clorofórmica del alcohol, hasta que una gota de la misma no se decolore pasados algunos minutos; se evapora entonces sobre un vidrio de reloj, y cristaliza en masa el dibromuro del alcohol cinamílico; recristalizado del alcohol, pero no puro todavía, dió un punto de fusión de 69°.

Alcoholisis de bálsamo del Perú

200 gramos de bálsamo del Perú son disueltos en 200 gramos de alcohol de 97°, y después de hacer pasar ácido clorhídrico en cantidad de 3 por 100 del alcohol empleado, se somete como los anteriores, durante seis horas, al calor del baño de María, montando en el matraz un refrigerante ascendente.

Efectuada la alcoholisis y neutralizado el exceso de ácido, se arrastra la parte volátil con vapor de agua; separada y seca la fracción volátil, se procede a destilarla a presión reducida.

1.ª fraccion	60°- 90° = 15 gr.		
2.ª —	90°-100° = 15 —	15 mm.	
3.ª —	100°-115° = 12 —		
4.ª —	109°-137° = 15 —	13 mm.	
5.ª —	137°-145° = 20 —		

Nótase que en la destilación de los productos volátiles del bálsamo del Perú hay una fracción que pasa antes que la correspondiente al benzoato de etilo; después, los detalles observados durante la marcha de la destilación son los mismos que para los anteriores bálsamos, hasta el momento que pasa la fracción cinámica, pues en este bálsamo aun queda un residuo de alguna importancia por encima de 145°.

Segunda destilación. Se practicó en el matraz especial con los pormenores descritos para los otros bálsamos.

1.ª fracción	67°- 87° = 15 gr.	15 mm.	$N_D^{12} = 1{,}5240$
2.ª »	87°- 97° = 10 »	»	
3.ª »	97°-105° = 17 »	»	
4.ª »	105°-134° = 9 »	»	
5.ª »	139°-147° = 25 »	22 mm.	

También queda una pequeña cantidad de residuo por encima de 147°.

Determinados los índices de refracción de las fracciones, el de la segunda, tercera y cuarta corresponden, como en los anteriores bálsamos, al benzoato y cinamato de etilo.

SEPARACIÓN DE LAS FRACCIONES

Saponificada la fracción que resta por encima de los 147° con sosa alcohólica, se obtiene la sal sódica de un ácido que, como luego veremos, es el ácido cinámico puro, y un producto aceitoso emulsionado en el líquido y soluble en éter y alcohol; extraído con éter del líquido acuoso, se seca sobre sulfato sódico, y destila el éter; queda de residuo una pequeña cantidad, que no permite su purificación; se trata, sin embargo, de comprobar si este cuerpo pudiera ser el alcohol estudiado por Thoms, y que denomina peruviol; la manera de reaccionar violentamente con ácido nítrico; de colorar la disolución de permanganato potásico y la solubilidad en el alcohol y éter parece comprobar que se trata, en efecto, del alcohol terpénico descrito por Thoms.

Tratada la solución sódica por ácido clorhídrico, precipita un ácido cuyo punto de fusión es 135°; es decir, ácido cinámico puro.

Saponificación de la fracción 67°-87°:

Saponificada esta fracción nos deja, como la anterior, un producto emulsionado en el líquido que, tomado con éter, y evaporado éste, deja un residuo que da las reacciones del estirol ya sospechado por su índice de refracción igual $N_D^{12} = 1{,}5240$. Puestas unas gotas del producto en un tubo de ensayo, y adicionadas de ácido sulfúrico concentrado, la resinificación es instantánea; adicionadas unas gotas del producto al ácido nítrico, forma líquido homogéneo.

Tratada la disolución de la sal sódica con ácido clorhídrico, da un producto cuyo punto de fusión es 107°; por cristalización fraccionada se obtuvieron los siguientes cristales:

Primeros cristales, 114°-115°.

Segundos ídem, 119°-120°.

Cristalización fraccionada de los cristales P. F., 114°-115°:

Primeros cristales, 129°-130°.

Segundos ídem, 120°-121°.

Como puede verse por los puntos de fusión, en esta fracción no hay más ácidos que el cinámico y el benzoico, estando constituídas por los mismos esterificados las fracciones segunda, tercera y cuarta.

SÍNTESIS DEL ÁCIDO α-BROMOFENILPROPIÓNICO

Eter dietílico del ácido bencilmalónico

Cantidades:

Cloruro de bencilo	10	gramos
Eter malónico	12,6	»
Sodio	1,81	»
Alcohol absoluto	21	»

Se coloca el alcoholato en un matraz, y sobre él se echa el éter malónico, resultando una masa blanca, sobre la que se hace actuar el cloruro de bencilo. Se hierve media hora en el baño de María, y al cabo de este tiempo, cuando la reacción es neutra, se vierte en agua. La parte inferior se recoge sobre cloruro cálcico y se destila en el vacío a 20 mm. de presión, recogiendo hasta 200°; el producto no resulta muy puro; la mayor parte pasa a 188°-190°. Peso, 12 gramos.

SAPONIFICACIÓN DEL ÉSTER

Once gramos de KOH se disuelven en 10 cms. cúbicos de agua, y se colocan en un matraz con reflujo. Se añaden los 12 grs. del éster anterior; al momento se solidifica el conjunto, pero después se licúa formando dos capas. Se calienta al baño de María hasta desaparición de las capas, media hora próximamente. Al líquido enfriado se añaden 15 cms. cúbicos de agua y 15 cms. cúbicos de ácido clorhídrico de D. (1,19); se separa un aceite que se trata con éter, se seca sobre sulfato sódico y se evapora el éter. El residuo espeso no cristaliza al principio, pero lo hace a las cuatro horas de permanencia en el vacío sulfúrico. Peso, 8 gramos.

ÁCIDO BROMOBENCILMALÓNICO

Cantidades:

Acido bencilmalónico	8	gramos.
Eter	40	»
Bromo	8,8	»

Se disuelve el ácido en el éter, y sobre la disolución se añade el bromo poco a poco; al principio el bromo no se decolora, pero sí al cabo de quince minutos. Después de media hora se agita con agua para quitar el ácido bromhídrico.

Se seca la disolución etérea y se evapora el éter.

ÁCIDO α-BROMOFENILPROPIÓNICO

El residuo anterior se calienta en baño de aceite a 125°-130°, hasta que cese el desprendimiento de anhidrido carbónico; el residuo se trata con éter, se lava con agua y se seca sobre cloruro de calcio; evaporado el éter, queda un producto que pesa 9 grs. y que no cristaliza.

SÍNTESIS DE LA FENILALANINA

Se disuelve el ácido bromado en seis veces su volumen de amoníaco de 25 por 100, y se calienta tres horas a 100° en tubo cerrado. Se evapora el producto hasta sequedad, y el residuo se hierve con alcohol, quedando como residuo insoluble la fenilalanina; se caracteriza por su punto de fusión 263°, su clorhidrato poco soluble y su oxidación; rendimiento, 60 por 100 del teórico.

SÍNTESIS DE LA BETAÍNA

Dos gramos de ácido α-bromofenilpropiónico se colocan en un tubo con 1 $^1/_2$ gr. de disolución bencénica de trimetilamina y 5 cms. cúbicos de benceno; se cierra el tubo al soplete, y se calienta dos horas a 100°. Se obtienen unos cristales, en los que se valora el bromo por el método de Volhard, dando 0,1 gr. de cristales, 0,055 gr. de bromo, cantidad correspondiente al bromhidrato de trimetilamina. Por otra parte, se identifica el ácido cinámico por decolorar el permanganato y por su punto de fusión; es decir, que la betaína es inestable.

ÁCIDO α-BROMOFENILPROPIÓNICO

Segundo procedimiento

Quince gramos de ácido fenilpropiónico se mezclan con 19 grs. de pentacloruro de fósforo y se calienta la mezcla al baño de María hasta que termine la reacción. Se trata entonces con éter anhidro, recogiendo la disolución, de la cual se separa el éter. El residuo se destila a presión de 13 mm. Destila a 117°-119°.

CLORURO DE BROMOFENILPROPILO

Se coloca en un matraz, provisto de refrigerante de reflujo y ampolla de bromo, 15 grs. de cloruro de fenilpropilo, y depués de calentarlo en el baño de María, se van haciendo caer 15 grs. de bromo poco a poco, de modo que nunca haya un exceso grande. Después de terminar la adición de bromo, se calienta aún dos horas al baño de María. Se vierte en agua el producto de la reacción, y se lava varias veces por decantación. El cloruro bromado, que tiene un olor muy picante, tarda mucho en descomponerse por el agua.

ÁCIDO α-BROMOFENILPROPIÓNICO

Dejando quince días bajo el agua el producto anterior, empieza a cristalizar y termina cuajándose en masa. El producto cristalino es el ácido α-bromofenilpropiónico; funde a 47°. Este ácido, aunque más puro que el obtenido anteriormente, da el mismo resultado al tratarlo por la trimetilamina.

INTENTO DE SÍNTESIS DE LA BETAÍNA POR EL TERCER PROCEDIMIENTO

Partiendo del aldehido feniletílico comercial, se forma por la acción del bisulfito sódico el compuesto bisulfítico de este aldehido.

Técnica.—Cien gramos de aldehido feniletílico comercial se diluyen con 200 grs. de alcohol, y se mezclan rápidamente en un mortero con 100 gramos de disolución comercial de bisulfito sódico. Pronto empieza la

cristalización; se cuaja en masa. Se deja estar algún tiempo para que termine la cristalización, y se filtra con filtro de porcelana. El producto así obtenido se disuelve en 100 cms. cúbicos de agua caliente, y se filtra hirviendo con un filtro húmedo para separar una pequeña parte de aceite insoluble, constituído probablemente por compuestos clorados que huelen mal. Al enfriarse la disolución, se separa el compuesto bisulfítico en grandes escamas nacaradas.

CIANHIDRINA FENILETÍLICA

Se disuelven 6 grs. de cianuro potásico en 10 cms. cúbicos de agua helada, y a la disolución, colocada en una cápsula enfriada exteriormente por mezcla frigorífica, se va añadiendo poco a poco el compuesto bisulfítico mezclando vigorosamente con una mano de mortero. Se separa la cianhidrina en forma de aceite. Se extrae este aceite con éter, y después de secar la disolución sobre sulfato sódico anhidro, se evapora el disolvente. Queda la cianhidrina en forma de un líquido viscoso que no quiere cristalizar.

NITRILO DEL ÁCIDO DIMETILAMINOFENILPROPIÓNICO

Se mezclan 2,6 grs. de la cianhidrina anterior con 30 cms. cúbicos de disolución acuosa de dimetilamina al 33 por 100. Se produce en seguida una reacción, separándose dos capas. Se deja la mezcla durante la noche para que termine la reacción. Al día siguiente se trata con éter y se seca la disolución sobre sulfato sódico. Después de evaporado el disolvente, queda como residuo oleoso el nitrilo; se obtienen 4 gramos.

IODOMETILATO DEL NITRILO DEL ÁCIDO DIMETILAMINOFENILPROPIÓNICO

Se disuelven en 20 cms. cúbicos de éter absoluto 3 grs. del nitrilo, y a la disolución se añaden 3 grs. de ioduro de metilo; se separa en seguida un producto oleoso, que cristaliza al cabo de algún tiempo en cristales pequeños. Recristalizado de poca acetona, se obtiene un cuerpo puro, en el que la valoración del iodo, efectuada por el método de Volhard, comprueba que su constitución es la asignada al principio.

Tiene todos los caracteres de solubilidad de las sales de amonio cuaternario: no presenta un punto de fusión fijo.

BETAÍNA DE LA FENILALANINA

Un gramo del ioduro del amonio del nitrilo se disuelve en 50 cms. cúbicos de agua, y se sacude en un frasco con exceso de óxido de plata húmedo. El líquido filtrado, que tiene reacción marcadamente alcalina, se deja estar a la temperatura ambiente; al día siguiente la alcalinidad ha disminuído mucho, y el líquido reduce el permanganato en disolución alcalinizada con carbonato sódico. Se ha producido ácido cinámico. Extrayendo con éter el líquido previamente acidulado, queda por evaporación de la disolución etérea una pequeña cantidad de ácido cinámico. Si se calienta a reflujo un gramo de ioduro de amonio del nitrilo con 20 cms. cúbicos de ácido clorhídrico al 10 por 100, al cabo de media hora se nota ya el olor de ácido cinámico, y éste se puede extraer con éter.

PRÁCTICA DE UNA DESTILACIÓN FRACCIONADA

Siendo parte muy importante en este trabajo la separación de productos por destilación fraccionada, he practicado varias con cantidades conocidas de mezclas empleando diferentes matraces, escogiendo para semejante operación aquel con el cual conseguí la separación más perfecta de las substancias empleadas. El matraz empleado consiste en una combinación del de Wurtz y de la columna de Hempel.

Destilación de una mezcla de éter benzoico y de éster ftálico:

$$\left.\begin{matrix}11\\11\end{matrix}\right\}\text{cm.}^3 \quad \begin{matrix}\text{éster bezoico.} & \text{P. E.} = 88^\circ\text{-}90^\circ.\\ \text{»} \quad \text{ftálico.} & \text{»} \quad = 157^\circ.\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}10\ \text{mm.}^3$$

Presión a que se realiza la destilación 11-12 mm.:

DURACIÓN 1 $^3/_4$ HORA

Temperatura:

Baño	130°-148°.	P. E.	88°- 94° = 6 $^1/_2$ cm.^{3}
	148°-208°.		94°-157° = 5,4 »
	208°-215°.		157°-160° = 9,2 »

Siendo doble tiempo el que dura la destilación, los resultados mejoran de manera notable y la separación resulta casi completa.

DURACIÓN $2\,^1/_2$ HORAS

18} Temperatura del baño:
18}

180°.	P. E.	87°- 90° = 16 cm.³
260°.		90°-156° = 3 »
»		156°-157° = 17 »

Para evitar el que la destilación vaya tan lenta, hemos procedido en el trabajo haciendo una en el matraz corriente, y orientados acerca de los productos que integraba la fracción, se hacía otra nueva en el matraz Wurtz-Hempel, en el cual, aunque se procediese más de prisa que en los ejemplos citados, la separación era suficiente para el buen estudio de las fracciones.

Madrid, octubre de 1919.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Páginas

I. Suplemento segundo a la bibliografía crítica malacológica publicada en el tomo XV de las Memorias de la Real Academia de Ciencias, de Madrid, por *J. G. Hidalgo*..... 109

II. Grupos elementales de transformaciones puntuales biunívocas y conformes en el plano, por *Cecilio Jiménez Rueda*..... 126

III. Acerca de la posible existencia de eterasas, por *Obdulio Fernández* y *José M. Loredo*..... 152

IV. Neurópteros (Ins.) del Japón, por el *R. P. Longinos Navás, S. J.* 157

V. Estudio histórico, crítico y experimental sobre la constitución del agua oxigenada y sus derivados, por *Antonio Ríus y Miró*. (Conclusión.)..... 165

VI. La formación de la β-metilumbeliferona como reacción del ácido acetilacético y sus ésteres, por *Víctor Arreguine* (hijo) y *Eduardo D. García*..... 197

VII. La Tabla pitagórica *n*-dimensional, por *Francisco Vera*..... 205

VIII. Alcoholisis de los bálsamos, por *Mario Crespo*..... 215

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas.**

506.46

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XVIII: 3.º DE LA 2.ª SERIE

NÚMEROS 7, 8 Y 9: ENERO, FEBRERO Y MARZO DE 1920

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE CHAMBERÍ
1920

Don Francisco de Paula Arrillaga

por

José Rodríguez Mourelo

Apenas había comenzado el año que corre, cuando el 10 de enero falleció en Madrid el Excelentísimo Señor Don Francisco de Paula Arrillaga, Inspector Jubilado del Cuerpo de Ingenieros de Montes, y Secretario Perpetuo de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Durante los años de su vida, y ya desde la primera juventud, no dejó de dar variadas muestras de su actividad, dedicada por entero al trabajo en muy diversos aspectos, y encaminada no tanto a la producción de libros como a la acción misma, en la cátedra primeramente y luego en los arduos problemas de la Geodesia práctica, inherentes a esta grande obra del Mapa de España, a la que hubo de consagrar, por mucho tiempo, todos sus estudios y toda su labor, en verdad meritísima, conforme demostráronlo, durante largos y fructíferos años, sus actuaciones en la Asociación Geodésica Internacional y en la generalmente llamada del Metro. En ambas representaba a España, y no hubo una sola reunión de tales Asambleas en la que no tomase activa parte, y siempre ha contribuído en ellas a esta labor perseverante, que apenas es notada al exterior, indispensable para la resolución de los grandes problemas que encierra la determinación de la figura de la Tierra, y que comprende la Metrología de precisión, y cuyo interés es ciertamente universal.

Mucho pudiera escribirse—y todo ello substancioso y pertinente—acerca de la vida de un hombre como Arrillaga, dotado de variadas aptitudes, de muy vasta y general cultura, y cuya actividad hubo de repartirse en múltiples y al parecer poco conexas obras. Y al estudiar esta multiplicidad de sus actividades vendría de molde el considerar, a modo de principal causa de ello, el medio y el tiempo en que hubieron de manifestarse, en relación con la cultura general de nuestra Patria, advirtiendo que, por más que otros menesteres parecían distraerlo de su principal trabajo, nunca abandonó la Geodesia, y en la Metrología de precisión tuvo

siempre sus mayores complacencias, y nunca de ella pudieron apartarle ni la labor docente, ni los superiores cargos administrativos, ni las tareas académicas, con tanto amor cumplidas y desempeñadas.

Bien puede decirse de Arrillaga que fué uno de aquellos espíritus elevados, de los que hemos contado bastantes en España, de superior y sólida cultura científica muy variada, versados, al propio tiempo, en los tan injustamente abandonados estudios dichos de Humanidades, obligados por las circunstancias de la misma vida nacional a no cultivar la especialización a ultranza; pero que tienen positiva y muy beneficiosa influencia en nuestra vida científica actual, y son a manera de precursores meritísimos del ya lucido movimiento científico presente. No cultivaban estos hombres, salvo contadas excepciones, la investigación científica pura y tal como ahora la entendemos; faltábanles los medios de realizarla, carecían de ambiente para proseguirla y no tenía la generalidad capacidad para entenderla; su utilidad no era comprendida y era considerada lujoso entretenimiento, inútil para la vida. Sin embargo de tal penuria, cuando la tarea que se debía emprender, siguiendo nuestras viejas tradiciones, podía ser de una aplicación inmediata, y se presentaba un hombre capaz de iniciar, ordenar y encaminar la labor, al punto hacía prosélitos y no le faltaban adeptos. Tal sucedió con la Geología descriptiva, de tan admirable manera tratada por el famoso Don Casiano de Prado, y con la Geodesia práctica, cuyos trabajos impulsaron Don Carlos Ibáñez y Don Frutos Saavedra Meneses.

No dejó Arrillaga ni una sola vez de regresar a los dominios de la Geodesia cuando dejaba las tareas de la cátedra o ponía término a las Comisiones oficiales que se le encomendaran, desempeñadas a la continua con suma competencia y extremado celo, que geodesta fué siempre, desde que Ibañez lo designó por colaborador de su fecunda obra con Monet, Barraquer y algún otro menos nombrado, anteriores todos al que fué mi entrañable amigo Eduardo Mier. Por eso la condición de geodesta constituye lo más principal de su personalidad científica, y es lo que lo distingue sobremanera, y por geodesta de singular mérito fué llamado a la cátedra de Topografía de la Escuela Politécnica, y como geodesta ocupó en la Academia el lugar preeminente que antes ocupara Saavedra Meneses. Nunca dejó de entretenerse en su ciencia favorita, y ya jubilado, concurría a todas cuantas Asambleas celebraba la Asociación Internacional.

Cuando tratamos de relatar los merecimientos de uno de estos hombres de ciencia que sobresalieron por sus aptitudes y por su extensa y variada cultura en muchas y variadas cosas, allá por el último tercio del pasado siglo, no suele pararse mientes en la eficacia positiva de su labor, y

por punto general júzgaseles con sobrada ligereza en bien o en mal. Quién los pone más allá de los mismos cuernos de la luna, y quién los denigra y desatiende con notoria injusticia considerándolos perniciosos y atribuyéndoles el papel nada agradable de haber contribuído a nuestro atraso y estancamiento en materias científicas. Ni lo uno ni lo otro. Aquellos hombres cultísimos y excelentemente preparados eran hijos de su tiempo y ciertamente muy superiores a su medio, aparte de que las circunstancias mismas de la vida nacional obligábanles a servir de todo y a repartir y distraer en muchas cosas, muy a menudo heterogéneas, la actividad que debieran concentrar en una sola. Si alguno, venciendo la pasividad del medio, lograba consagrarse a sus estudios favoritos, al punto no era notado y tenía que hacer mucho para ser reconocido y admirado, y lo lograba si así venía del extranjero. Podría citar de ello bastantes casos, y también de grandes ideas de españoles de las que nadie hizo caso, aprovechadas luego en otras formas. Sirva de ejemplo el de uno de los fundadores de nuestra Academia de Ciencias, Don Antonio Terrero, que tiene el mérito de haber sido uno de los iniciadores de la nueva ciencia de la Fotogrametría, allá por el año de 1862, y cuya labor con tanta oportunidad hizo resaltar Don José María Torroja.

Ocurre pensar que para juzgar de las personalidades de que en general se trata, no se estudian desde el punto de vista que se debiera, y que el deslumbramiento tan grande y legítimo que producen los mayores descubrimientos impide percibir y apreciar claramente las excelencias de la labor pequeña, y sin otras razones júzgasela de poca monta y se aminora su valor positivo. Se olvida también, con harta y lamentable frecuencia, cuanto estos hombres no especialistas, en el sentido que suele darse, a mi ver erróneamente, a la especialización, han influído en la cultura general con sus ideas y su trabajo, preparando el medio en que ahora con libertad nos movemos.

Debe apuntarse en el haber de las notables personalidades de que se habla, la manera de formar su cultura. Tenía ésta sus comienzos en los antaño tan famosos y adelantados en España estudios de Humanidades, donde adquirían, con el conocimiento del Latín y del Griego, el de nuestra Gramática, y acaso por esto, en general, todos tenían sus puntas y ribetes de literatos; por de pronto eran buenos y castizos escritores. Venía luego la gran disciplina intelectual, que es el estudio de las Matemáticas, y si es verdad que no pasaban de lo clásico ya consagrado, no lo es menos que semejante estudio, no sólo en la Matemática, sino en cualesquiera clase de ciencias, es algo indispensable para formar una base, sobre la cual luego el ingenio y el estudio, la autoeducación científica, como si di-

jéramos, puede cimentar el gran edificio de la propia investigación y de la labor personal. Y en verdad que si a esto último no alcanzaron, culpa suya no lo es realmente, y muchas causas hubo para que ello no fuese. Las funestas consecuencias de no entender a derechas las tradiciones nacionales y la falta de un ambiente propicio, tanto como la indiferencia, cuando no la hostilidad del medio, han de contarse muy en primer término.

Por los años en que Arrillaga comenzó sus estudios, aunque en su ocaso, todavía tenían vida propia los de Humanidades, y quizá por su propio impulso, más que por otros estímulos, hubo de tomar afición por el Latín, y fué de suerte que llegó a saberlo con cierta perfección y a traducirlo correctamente, y nunca olvidó aquel primer saber que le hizo penetrar en la interpretación de los textos clásicos y complacerse en la divina poesía de Horacio y de Virgilio. Tal aprendizaje, que si ejercita el ingenio y aviva el entendimiento, forma el buen gusto y la afición al Arte, que es el mayor consuelo de la vida, ha sido parte muy notable y principal para que Arrillaga llegase a escribir con aquella natural y singular elegancia y con aquella galanura tan castiza, de que tantas muestras ha dejado en las Actas y en las Reseñas de los Anuarios de la Real Academia de Ciencias. En este sentido era hombre de su tiempo y con las características más notables de sus contemporáneos. Distinguíalo la extensión y la solidez de su cultura, y era muy principal en medio de los que consideramos los mejores.

Entre los factores que contribuyeron a formar la personalidad científica de Arrillaga son de notar el conocimiento de las lenguas vivas francés, inglés y alemán, que le eran familiares, y sabíalas muy a fondo, y una cualidad que, aunque de orden secundario, considerada desde el punto de vista intelectual, constituye la más poderosa ayuda del entendimiento: me refiero a la memoria, que en Arrillaga, y aún en los últimos años de su vida, rayaba en los límites de lo prodigioso. Sus facultades todas guardaban perfecto equilibrio, su amor al trabajo era grande, su actividad no descansaba un punto y se movía con movimiento uniforme, y de él puede decirse que la exquisita y natural corrección de sus maneras correspondía enteramente a la corrección de su entendimiento. Así en nada fué vulgar, y sus mismos estudios predilectos y su labor entera pertenecen de continuo a disciplinas muy elevadas, de las que requieren preparación sólida y extensa, a la par que sólido y bien disciplinado entendimiento.

Quizá en estos tiempos, en que tanto se aquilatan los valores científicos, parecerá extraño que muchos de los hombres cuyas actuaciones se recuerdan con elogio y cuyos méritos se estiman en mucho por sus contemporáneos, no hayan dejado tras sí un libro fundamental, una doctrina

propia, algo genial debido a su propio trabajo. Nótese que el escribir poco de materias científicas, como no sea libros de texto, la mayoría de ellos ayunos de originalidad y en absoluto perniciosos para la enseñanza, fué achaque de los más doctos, como si la ciencia tuviera algo de hermética, y quizá por temor a las propias ideas, que habían de publicarse en un medio incapaz de comprenderlas, o por miedo también de que no resultasen las ideas y las cosas de una perfección absoluta, el caso es que la verdadera y original producción científica española resultó, durante largo período, aún no terminado, de una lamentable pobreza. Con más o menos fortuna, se repetía lo que de fuera venía, y salvo honrosísimas excepciones no se hacía en aquel tiempo otra cosa. Era el período de la erudición facil, sin crítica alguna, y eso no siempre de primera mano; más tarde le llegó el turno a la divulgación científica, que era indispensable para la formación del medio.

Fueron los científicos españoles de entonces, los verdaderos, pocos en número, que la mayoría formábanla nada avisados recopiladores, muy superior al medio en que vivían y trabajaban, siempre aislados, de modo que su producción permanecía como oculta, y es a veces de tal calidad, que cuando ahora la vemos y estudiamos causa maravilla. Por esa carencia de medios se disculpa, en cierta medida, la falta de producción científica española, y esa especie de miedo que a publicar tenían los que podían hacerlo. Señalaré asimismo otra causa, que es acaso de raza, y consiste en querer siempre que las cosas salgan perfectas y que nada pueda añadírseles, ni sean mejorables, achaque que aún pasados los años se padece, unida al afán de sólo dar importancia a lo grande y maravilloso, como si las maravillas se lograran a diario y sin el conocimiento perfecto de lo elemental y pequeño, base de lo grande y extraordinario.

Resultaba que allá por los años de 1861, cuando Arrillaga se trasladó a Madrid desde Pamplona, donde había nacido a 2 de abril de 1846, para seguir la carrera de Ingeniero de Montes, luego de haberse graduado de Bachiller en Artes en el Instituto de la capital de Navarra, si bien se habían extinguido por entero los ecos de aquel efímero movimiento científico, con tanto entusiasmo comenzado al finalizar el siglo XVIII, comenzaba a entenderse la necesidad de la ciencia y de cultivarla de otro modo y en otra forma que se había hecho durante lo que iba del siglo XIX. Señalábase ya la necesidad de su divulgación y de hacer llegar lo más notable de ella al conocimiento general, al propio tiempo que se perfeccionaban los procedimientos de enseñarla a los que iban camino de su conocimiento y de su técnica, y hombres de excepcionales talentos y de inteligencia prodigiosa algunos, como Don José Echegaray, cumplían con no igualados

entusiasmos esta patriótica empresa, sacrificando por ventura sus cualidades y aptitudes preeminentes para la investigación a esta otra labor, que requiere, de una parte, el más perfecto conocimiento de lo que se expone, y de otra, el raro don de exponerlo con tal sencillez y arte que llegue al conocimiento de la generalidad y le interese sobre todas las demás cosas. Nunca esta meritísima obra será agradecida en la medida que ella se merece.

Ganoso de conservar el lauro que había conquistado Arrillaga al entrar en la Escuela de Montes, preparado en sólo un año, fué el más aplicado estudiante, y con el número uno, que tuvo durante la carrera, salió en la promoción correspondiente, y comenzó muy luego a ejercer en varios distritos forestales. De estos principios de su actuación profesional dan testimonio, particularmente, los trabajos realizados en la Comisión del Mapa Forestal de España, sobre todo en lo referente a la provincia de Tarragona, y mejor todavía da idea de su espíritu innovador la *Revista Forestal de España*, fundada en 1869, llamada poco después *Revista de Montes*, con cuyo título aun subsiste; publicación importante en grado sumo, en la que han aparecido excelentes trabajos y cuya labor nunca será bastante elogiada. Del mismo año de la fundación de la Revista es la obra de Arrillaga denominada *Estudios Forestales del Reino de Prusia*, que a la sazón era de mucha actualidad y parecía a modo de una verdadera revelación de cosas ni siquiera sospechadas en España tocante a la más acertada explotación, racional y científica, de montes y selvas.

Síguese luego, en el orden cronológico de su vida, aquel primer período en que Arrillaga estuvo dedicado a la enseñanza; pues en 1870 fué nombrado para explicar, en la Escuela de Montes, la cátedra de Ordenación y Valoración de Montes, y algún tiempo regentó también la de Mineralogía Aplicada. Durante este su primer magisterio, ciertamente breve, pues sólo duró dos años, dejó fama de excelente maestro, sencillo y claro en sus correctas explicaciones, no exentas de originalidad, y de ningún modo adaptadas servilmente, conforme antaño era uso frecuente, a la letra y al estrecho espíritu de un libro más o menos bien elegido, como si en sólo aquel texto se hallara contenida toda la ciencia. Aparte de la enseñanza, para la cual tenía Arrillaga singulares condiciones, ocupóse en aquellos días en la magistral traducción de la renombrada obra alemana de G. Heyer que lleva por título *Compendio de Valoración de Montes*, libro hoy clásico y de nada escaso mérito. Mas no se contentó con ser mero traductor de tal obra, sino felicísimo comentador, y así la ilustró con valiosas notas y le puso un excelente y correctamente escrito prólogo.

Habíale servido a Arrillaga el Magisterio para ensayarse en la función docente, que más tarde, y en otro medio menos especialista, había de ejercer con fruto, y al propio tiempo de complemento a su cultura general, y también veía aplicados aquellos principios que aprendiera en la práctica profesional, cuando ocuparan su actividad los menesteres del Mapa Forestal. Pero con todo, sus vocaciones no aparecieron bien definidas y determinadas hasta que en el mes de enero de 1872 fué agregado al Instituto Geográfico y Estadístico, a cuyo trabajo consagró la mayor y mejor parte del esfuerzo de su vida, llegando desde este puesto de agregado al de Director General del mismo Instituto en 1890 y por fallecimiento de Don Carlos Ibáñez. Allí tuvo por compañeros a Don Joaquín Barraquer, el que determinó el valor de la intensidad de la gravedad en Madrid, y a don Fernando Monet, hombre de excepcional saber y también de excepcional modestia, que nunca ocupó los puestos que de toda justicia le eran debidos.

Tuvo el General Don Carlos Ibáñez—figura científica de primer orden, con notoria e indisculpable injusticia olvidado en España—el mayor acierto en la elección de sus colaboradores. Solícito, los buscó donde los había y en torno suyo agrupó una porción de hombres de voluntad, muy instruídos y cultos, y muy trabajadores, capaces de desarrollar sus iniciativas y de tenerlas ellos mismos para realizar los trabajos de nuestra red geodésica y enlazarla con las limítrofes; personas hechas a los cálculos de las medidas precisas, hábiles y sagaces en las observaciones, pacientes hasta ejecutarlas desde el pico de Mulacen, y dotados de cultura vasta y entendimiento superior para apreciar los resultados y darles adecuada y exacta interpretación. Cada uno estaba encargado de una especie o serie de trabajos geodésicos, que efectuados habían de reunirse y coordinarse, para que partiendo de la famosa base de Madridejos, que Ibáñez había medido con la regla que lleva su nombre—y éste si que es trabajo original español de muchísima cuantía—apareciese trazada la triangulación geodésica de España, que fué el trabajo fundamental del Mapa de la Península, llevada a cabo en todos sus órdenes, y con hasta el presente no superada precisión, en menos tiempo que el que otras naciones invirtieron.

Ingresar en aquella compañía, ser elegido por Don Carlos Ibáñez como geodesta, acredita suficientemente el valer científico y la capacidad intelectual de Arrillaga, y que así era lo demuestran su intervención asidua cuando se publicó el Mapa de España en escala de 1 por 50.000, y la manera como dispuso, en el mismo año de 1877, el Censo, lo cual no le impedía ni estorbaba para consagrar su actividad a aquellos sus favoritos

y nunca abandonados estudios de la Metrología de precisión, que fueron asimismo el tema de su discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias, cuando en ella sustituyó al general La Llave, el día 1.° de junio de 1890. La suerte habíale designado para ser propietario de la medalla que había llevado Saavedra Meneses. Cuando se considera este admirable desarrollo a que es llegado ahora nuestro Instituto Geográfico y Estadístico, en todas partes tan respetado y admirado—obra de la gran inteligencia y de la gran voluntad de Don Carlos Ibáñez—, y se compara con aquellos principios que tuvo y aquella situación que alcanzaba cuando entró Arrillaga a participar en sus tareas, se comprende todo el mérito y todo el trabajo de aquellos hombres tan bien elegidos por el propulsor de ella, y es menester rendir a su memoria el debido homenaje y respetarla y admirarla cuanto se merece.

Una circunstancia especial, como fué el establecimiento de la Escuela General Preparatoria de Ingenieros y Arquitectos, hizo tornar a Arrillaga a las tareas del profesorado, y en verdad, nadie tan capacitado para desempeñar la cátedra de Topografía y Nociones de Geodesia, que explicó durante la corta vida de aquella que pudo ser admirable institución, desde 1886 a 1892. En tal cátedra, de su especialidad y mayor competencia, estableció una enseñanza verdaderamente modelo. Su nunca prolija explicación era de admirable claridad, y se acomodaba a la tendencia general y elemental que tenía por características, y así era la Topografía general que a cada especialidad habían de acomodar más tarde los futuros ingenieros; y como era tanta la extensión de sus conocimientos científicos, había secciones de la asignatura, tales como lo concerniente a la óptica especial de los instrumentos topográficos, en la que de ellos podía hacer alarde, poniendo tan difícil materia al alcance de sus alumnos.

Junto a estas cualidades del orden científico, poseyó Arrillaga otras de muy acendrado valor. Ya llevo dicho cómo, en mi sentir, es el distintivo de su personalidad y de su entendimiento la corrección; pero no la corrección fría y de etiqueta, que parece cosa postiza e hija de lo que llamamos buena crianza, sino la natural, ajena a la afectación, que procede a la vez de un entendimiento exquisito y alejado de lo vulgar y de una inteligencia que cultiva con el mayor amor lo que no es pasajero ni frívolo. En este sentido las Reseñas publicadas en los Anuarios, mientras fué Secretario Perpetuo de la Real Academia de Ciencias, lo atestiguan bien cumplidamente, y de ello hay además el testimonio de los que fueron sus compañeros en la Asociación Geodésica Internacional y en el Comité Internacional de Pesas y Medidas, para cuyos cargos fué elegido precisamente en substitución de Don Carlos Ibáñez. Y esta su excelencia de la

natural y sencilla corrección jamás lo abandonaba, y teníala lo mismo en el trato familiar que en los asuntos científicos, en la cátedra y en el desempeño de muy elevadas funciones administrativas, que con frecuencia y en momentos difíciles éranle confiadas, y en las cuales pocos le aventajaban.

Veían estas condiciones de Arrillaga cuantos le trataban, aunque no fuese en la intimidad, y hacíanlo sobremanera atractivo. Hombre de tanto y tan amplio saber, de claras explicaciones, hecho al mundo, sin rudezas de carácter, pero que teníalo firme y bien formado; culto sin el menor asomo de afectación, sencillo y correcto, era el más adecuado para dirigir la educación y enseñanza científica de príncipes, e inculcarles los conocimientos esenciales y fundamentales de las Ciencias. Por eso fué un grandísimo acierto el de hacerlo profesor de ciencias del Rey de España, y de cómo ha cumplido su delicada misión hay pruebas de mucha importancia, y no es ello, en su haber de hombre de ciencia, de lo que menos aprecio ha de merecer de parte de sus contemporáneos. Esta labor de Arrillaga fué la que cumplía a su corrección, digna de él y digna también del regio y aplicado discípulo. De seguro pondría el maestro todo su empeño en aquellas lecciones, que acaso deberían estar escritas; pues bien se puede afirmar que habrán sido modelos singulares dignos de ser de todos conocidos.

Lejos estuvo siempre del ánimo de Arrillaga la vanidad, y cuantos de antiguo nos honrábamos con su amistad, sabemos que ni las grandes distinciones ni los mayores honores fueron parte a provocarla. Fué, en punto a ello, el hombre más ecuánime del mundo. Vivía con su familia modestamente, y todo su descanso y alegría cifrábase en pasar las vacaciones en aquella su casa de Aramayona, tranquilo y satisfecho entre los suyos, para tornar, cuando el otoño era venido, al trabajo incesante, que nunca abandonó en la vejez.

Yo conocí a Arrillaga en el Ateneo por el año de 1878, en los días de mi ya lejana juventud, y no tardamos mucho en trabar amistad. De aquella casa fué a poco y durante algunos años Secretario Primero, en los nada fáciles tiempos en que con los mejores deseos y más escasos recursos se levantaba el edificio que ahora ocupa; los días no eran buenos para aquella veterana Institución, tan amada por cuantos en ella nos hemos formado, y la empresa que se había emprendido estaba llena de contingencias las más variadas, que a cada momento surgían. Todo lo afrontaba la vo-

luntad y el entusiasmo de Don Antonio Cánovas del Castillo, ateneísta ante todo; pero nunca pudo pensar este gran hombre en tener un auxiliar tan adecuado a su manera como lo fué Arrillaga; eran dos voluntades que se unían para un mismo fin; dos ideas que coincidían, y si de una partían y se originaban las concepciones, que eran a la verdad audaces atrevimientos, era la otra encargada de darles forma práctica, de ejecutarlas y de llevarlas a feliz término. Así, en el que fué rápido engrandecimiento de aquella casa, particularmente en lo concerniente a los aumentos de su gran Biblioteca, cábele buena parte a Arrillaga, que le ha consagrado bastante parte de su actividad, siempre ocupada en muy variadas cosas. Nunca abandonó el Ateneo, y aun estos últimos y postreros años de su vida algunas veces llevábale a la casa el fiel cariño que siempre le había conservado, este cariño que todos le tenemos, cuantos allí algo aprendimos y algo hicimos, cariño y amor que va aumentando según nos hacemos viejos, avivado sin duda por el recuerdo del estudio que allí hicimos, de las amistades contraídas y de las juveniles discusiones.

Muy en otro orden aparece Arrillaga como secretario de la Real Academia de Ciencias, cuyo cargo ocupó por fallecimiento del inolvidable Don Miguel Merino el año de 1905. Demanda este honroso puesto condiciones singulares, y desde hace ya tiempo, a causa de las relaciones internacionales, a cada punto más extendidas, quien lo desempeñe no sólo ha de ser una reputación y un prestigio en el terreno científico, sino además un hombre de mundo y un verdadero diplomático, cualidades que en grado eminente reunía Arrillaga. Tocáronle, en sus últimos años, los malhadados de la guerra, y sin apasionamientos de ninguna clase supo conllevar todos los requerimientos, haciendo que permaneciésemos en la estricta neutralidad, pidiendo siempre consejos a la prudencia y desplegando con no igualada maestría el arte de saber esperar, y con lo que pudiéramos llamar su política de perfecta corrección se ha llegado a una situación científica internacional bien definida y concreta. Su proceder en este sentido ha sido admirable, y los posteriores hechos así lo demostraron.

Aparte de ello, desde la misma secretaría, y antes como académico, promovió reformas, actuó en la Asociación Internacional de las Academias, procuró el aumento de las relaciones científicas y siempre tenía tiempo para dar un vistazo detenido a la Revista y enterarse del contenido de los artículos en ella publicados. Redactaba primorosas actas, sobre todo aquellas en que hacía el resumen de los discursos leídos en las recepciones académicas, y hacíalo sencillamente, a la llana, en aquel castizo estilo que aprendiera en el estudio de las Humanidades. Algunos de estos resúmenes son en verdad piezas literarias de subido mérito. Y he aquí un asunto

en que se precisa de la cultura científica general y bastante extendida para poder darse cuenta del contenido y de la substancia de discursos que tratan temas variadísimos, y algunos de ellos de especialidades concretas y determinadas, y en tal sentido, si quisiera expresar con frase un poco rebuscada el significado de su trabajo, diría de Arrillaga que era hombre de mucha Minerva, lo cual no le impedía ser especialista en lo referente a la Metrología de precisión y a la Geodesia Aplicada, en la que tanto le fué dado ejercitar su entendimiento.

No eran estas cualidades que dejo enumeradas, con ser de tan subidos quilates, lo mejor de Arrillaga; lo mejor era el hombre, y del hombre lo que se lleva en lo hondo del sentimiento y que tan a maravilla se compadecía con aquella su natural corrección en todas las cosas. Durante nuestros largos años de amistad pude probar el temple de su afecto; siempre hube de él consuelo en mis adversidades y en mis dolores y amarguras; en trances difíciles de la vida tuve su consejo admirable, y jamás se lo he demandado que al punto no me lo diese leal y bien razonado. Y así era para todos, bueno a carta cabal. Recuerdo todavía el amor y el dolor con que acompañó los restos mortales de nuestro amigo Eduardo Mier al cementerio de El Pardo, donde reposan, un día desapacible del mes de noviembre de 1917, y el sentimiento que le produjo la muerte de aquel insigne hombre de ciencia, como Arrillaga geodesta y del Instituto Geográfico y Estadístico. Un corazón noble lloraba sobre la tumba de otro corazón noble.

Bien que sea ley de vida la muerte, no por ello hemos de dejar de sentir a los que son para siempre idos y tuvieron viviendo nuestros afectos y nuestra admiración, y justo es tributarles el homenaje del recuerdo, y al hacerlo traer a cuento sus merecimientos, su labor y sus mejores prendas. Tratándose de Arrillaga y de la Revista de la Academia, a lo justo del elogio se ha de añadir el reconocimiento por cuanto procuró en vida sus adelantamientos y mejoras y por sus cuidados por acrecentarla. Personalmente, me parece que al trazar esta semblaza guíanme dos sentimientos que se unen y complementan: el afecto de amigo, hondamente sentido, y la gratitud hacia quien consoló mis penas y me aconsejó bien en los trances difíciles de la vida. Sólo deseo que estas líneas reflejen, según es mi intención, y en la medida del deseo, aquellos sentimientos, y sean a modo de ofrenda a la buena memoria del amigo y del hombre de ciencia, de su época y de su medio, trabajador y culto, en quien se reunieron las mejores prendas y las mejores voluntades.

Madrid y marzo de 1920.

Constitución química de la micela en los electrosoles de platino

por

Antonio de Gregorio Rocasolano

Muchas veces, mientras estudiábamos algunas reacciones catalíticas en las que el catalizador era un sistema coloidal, nos hemos propuesto como objeto de investigación esta pregunta: ¿dónde reside el poder catalítico de los coloides?

Tal importancia entraña esta cuestión, que ha dividido las opiniones de los que al estudio de estos asuntos se dedican, y la resultante de estas diferencias de interpretación es, colocar el estudio de la catalisis en estos sistemas microheterogéneos, dentro del terreno físico o del químico.

En nuestra modesta opinión, la catalisis en general, sea cual fuere el sistema estudiado, debe colocarse en terreno químico; pero las enormes dificultades que en la mayoría de los casos tiene el estudio de las variaciones químicas que indudablemente se realizan, determina como consecuencia el que se sitúe en terreno físico alguno de estos interesantes fenómenos.

En el caso, poco estudiado todavía, de ser el catalizador un coloide, predominan estas ideas y se habla de diámetro de micelas y de su carga eléctrica, por ejemplo, atribuyendo a las variaciones de estos factores el poder catalítico de los coloides. Aparte que la constitución química de la micela está íntimamente relacionada con su diámetro y carga eléctrica, de tal modo que se trata de variables en íntima relación, es un hecho real que no existen hoy métodos precisos para determinar cualquiera de estas dos variables físicas en las micelas; luego todo lo que a base de esas variaciones se establezca, no tiene fundamento real.

Además, algunos hechos de observación que hemos encontrado con referencia a hidrosoles de oro, rojo o azul, cuyos diámetros micelares son muy diferentes, nos demuestran que en algunos casos cataliza con más intensidad el oro azul de grueso gránulo que el oro rojo, cuyo diámetro

micelar es mucho más pequeño, según puede apreciarse por observación directa.

Las variaciones que hemos podido determinar de un modo relativo en la velocidad media del movimiento browniano en electrosoles de paladio sometidos durante tiempo diferente a la acción de las radiaciones ultravioletas producidas en una lámpara de mercurio y paredes de cuarzo, nos demuestran que, absorbiendo el sistema coloidal de estas radiaciones, la actividad de su movimiento browniano se acelera extraordinariamente; pero de varias series de experiencias hemos podido concluir, que las variaciones de actividad del movimiento browniano, no guardan relación alguna con la intensidad de su acción catalítica en la descomposición del agua oxigenada.

Pensamos que la variación de los factores de corriente con que se obtienen los electrosoles, por pulverización eléctrica, pudieran dar lugar a sistemas coloidales, cuyo poder catalítico guardase alguna relación con la variación de factores de corriente; pero varias series de experiencias realizadas, nos han demostrado que tal relación no existe.

Estos trabajos, cuyo detalle no referimos, porque para el objeto de esta Nota lo dicho basta, nos llevaron a estudiar en terreno puramente químico el fenómeno de la catalisis en sistemas microheterogéneos, y es claro que, como primer asunto, se plantea el de conocer cuál es la constitución química del catalizador, o sea, en el caso actual, cuál es la constitución química de la micela dispersa en un sistema coloidal.

Este problema presenta muchas dificultades, porque, por su propia naturaleza, los coloides son sistemas inestables en el concepto químico. La micela dispersa, mientras posee las propiedades que a los coloides corresponden, es un complejo químico inestable, lugar de incesantes transformaciones activadas por multitud de causas de las que se deducen como consecuencia que, con velocidades muy distintas, los sistemas coloidales se transforman y la fase dispersa tiende a perder las cualidades que caracterizan el sistema coloidal. El tiempo que transcurre en cada caso varía entre límites muy amplios: es muy corto en algunos sistemas minerales, en los salinos principalmente, y es muy largo en los coloides orgánicos, sobre todo en los que constituyen los plasmas celulares de las células de vida autónoma. Hay que advertir que la estabilización del coloide, modifica grandemente la duración del sistema.

Por ser entre los coloides minerales quizá el más estudiado, hemos escogido como sistema coloidal, en el que habríamos de estudiar la constitución química de su micela, el electrosol de platino obtenido por el clásico procedimiento de Bredig.

El plan de trabajo que hemos realizado consiste en determinar por método que podemos llamar sintético, porque por síntesis se obtienen así las micelas, cuál es su constitución química, y comprobar después por método analítico, descomponiendo en condiciones muy precisas el complejo formado por síntesis. No hay que decir que hemos comenzado estas investigaciones por el electrosol de platino, porque es indudablemente el caso más sencillo.

Cuando, utilizando el agua bidestilada como medio de dispersión, se pulveriza el platino, se desprenden unas pequeñísimas burbujas, cuyo origen pensamos que sea la disociación del agua en el momento que las chispas saltan en su masa; en el estudio de estos gases radica el conocimiento de la constitución química de la micela, según nuestras ideas y según nuestro trabajo experimental.

FIG. 1.ª

Si estos gases son el oxígeno y el hidrógeno procedentes de la disociación del agua, medio de dispersión, serán mezcla detonante: operamos la pulverización eléctrica de modo que los gases se recogen en un tubo eudiométrico, tal como representa la figura 1.ª; esto es muy fácil de hacer, introduciendo los electrodos en el agua del vaso, colocando las puntas y produciendo chispas bajo el embudo en que termina el tubo eudiométrico, previamente lleno de agua bidestilada.

Obtenida una masa de gas suficiente, se da por terminada la pulverización, y después se hace saltar una serie de chispas en la masa del gas, entre las puntas de los hilos de platino que atraviesan el tubo por su parte superior.

El resultado que obtuvimos en varias experiencias fué el mismo: el volumen del gas no varía sensiblemente; luego este gas no es mezcla explosiva de oxígeno e hidrógeno, ni contiene estos gases en proporciones tales que por la acción de las chispas eléctricas se produzca agua directamente en un corto espacio de tiempo. Y pensamos que al no ser mezcla detonante los gases desprendidos en la pulverización eléctrica del platino, en el estudio de estos gases está la clave para reconocer la constitución química de la micela del electrosol obtenido, mientras estos gases se desprenden.

Estudiamos, pues, estos gases; razonando muy elementalmente, se deduce que pueden ser hidrógeno u oxígeno, y quizás pequeñas cantidades de nitrógeno o de óxido de carbono procedente de reducción de anhídrido carbónico o gas carbónico, pero estos últimos en cantidades pequeñísimas.

Hice unos cilindros de fósforo de tamaño conveniente para poder ser

introducidos en el tubo que contiene los gases, y al cabo de quince minutos el volumen del gas no varió sensiblemente; *luego estos gases no contienen oxígeno en cantidad apreciable.*

Mezclo los gases en el mismo tubo con una masa de hidrógeno que introduzco, hago saltar chispas eléctricas, y el volumen no varía; *luego los gases no contienen oxígeno en cantidad apreciable.*

Obteniendo nueva masa de gases, hago llegar al tubo un volumen de oxígeno puro, y aquí me encuentro frente a un fenómeno interesantísimo: apenas el oxígeno se pone en presencia de los gases producidos en la pulverización eléctrica, el volumen se reduce visiblemente, y pienso que en presencia del platino coloidal que con los gases llena el tubo, el hidrógeno que debe contener el gas procedente de la pulverización eléctrica, se combina con el oxígeno para formar agua; luego estamos frente a una reacción de síntesis, catalizada por un coloide.

He repetido y estudiado cuantitativamente esta interesante reacción; el resultado de este estudio no tiene interés para el objeto de esta Nota, así que no lo detallo; he trabajado en blanco, es decir, poniendo en presencia de platino coloidal la mezcla de oxígeno e hidrógeno puros, y he llegado siempre a la misma consecuencia que *el hidrógeno y el oxígeno se combinan por la acción catalítica del platino coloidal;* luego *en los gases procedentes de la pulverización eléctrica del platino no puede haber mezcla de oxígeno e hidrógeno*, y como antes hemos comprobado la ausencia del oxígeno, *el gas es hidrógeno;* no sé si impurificado por pequeñas cantidades de otros gases, pues el estudio espectrográfico, único que pondría en claro esta cuestión, no he podido realizarlo.

Ahora puede pensarse lógicamente que el oxígeno correspondiente al hidrógeno que en la pulverización eléctrica se desprende, queda de algún modo unido a la micela de platino coloidal, o sea que la micela de platino coloidal, no es platino puro como el del hilo que pulverizamos, sino platino unido de algún modo al oxígeno, y esto vamos a demostrar por método analítico.

Abandonamos a la coagulación espontánea el electrosol de platino y recogimos el coágulo en una capsulita, desecándolo a la temperatura ordinaria, dentro de un desecador que contiene cloruro de calcio escoriforme.

Obtenido el coágulo seco que llamamos *negro de platino eléctrico*, se plantea el problema de determinar su composición química; pero no puede aplicarse ninguno de los métodos analíticos al uso, porque, aparte otros inconvenientes, no conocemos la cantidad de agua que retiene ni

podemos desecarlo completamente, porque el calor que habría que aplicarse, lo transformaría.

Utilizamos para este estudio el aparato que representa la figura 2.ª; colocamos un peso dado de negro de platino eléctrico, en un tubo horizontal unido por un extremo a un aparato productor de gas carbónico seco, y por otro, a un tubo de desprendimiento que va a parar a una cuba que contiene lejía de hidróxido de sodio. Al cabo de unas cuatro horas de producir lentamente gas carbónico, tenemos desalojado *por completo* el aire del aparato. Ahora se conduce el gas que se desprende a un tubo graduado lleno de lejía sódica; se comprueba que todo el gas producido es absorbido por la lejía, y en este momento, comenzamos a calentar *progresivamente*, y *hasta el rojo*, el negro de platino eléctrico colocado en el tubo; observamos que no todo el gas que se desprende es absorbido; queda en el tubo un volumen pequeño sin absorber, y calentamos hasta que este volumen no varíe. En este punto se da por terminada la operación; se reconoce el oxígeno en el gas no absorbido, y creemos que estas experiencias son una demostración de que la micela de platino coloidal en los electrosoles de platino está formada por un sistema platino-oxígeno.

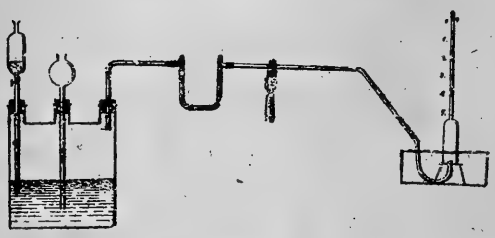


FIG. 2.ª

Los negros de platino obtenidos por cualquier procedimiento de los que ordinariamente se utilizan, son en definitiva coágulos de sistemas que fueron platino coloidal, cuya coagulación se aceleró por la gran concentración a que se opera cuando estos negros se obtienen. Hemos operado con el negro de platino Loew, y sometido a un estudio análogo al detallado para el caso del platino eléctrico, llegamos a análogos resultados: el negro de platino es un sistema platino-oxígeno.

Realizado un estudio cuantitativo por los medios citados, llegamos a la consecuencia de que son muy variables las cantidades de oxígeno que contiene el sistema, y que, por lo tanto, no se trata de combinación química, sino de una combinación por absorción o de una disolución sólida.

Para tener idea de la cantidad de oxígeno unido al platino en la micela de los electrosoles, basta hacer algunas pulverizaciones eléctricas hasta obtener en cada una 1 c. c. de gas, por ejemplo, y pesar antes y después de la pulverización los electrodos de platino, de donde, por pérdida de peso, deduciremos el del platino pulverizado.

Se deduce de estas determinaciones que, aun con los mismos factores de corriente, es suficiente producir un número distinto de chispas por segundo, para que la cantidad de gases producidos varíe para un mismo peso de platino pulverizado. Quiero decir que, si al saltar una chispa, se sostiene el fenómeno produciendo un verdadero arco eléctrico, se pulveriza mucho platino y se produce proporcionalmente muy poco gas, mientras que si apenas producida una pequeña chispa se abre el circuito, y seguidamente se produce otra de muy corta duración, y después otra, y así sucesivamente, se pulveriza poco platino y es proporcionalmente grande la cantidad de gases que se recogen.

Hay que advertir que, según de nuestras experiencias se deduce, el poder catalítico de un electrosol de platino de concentración determinada crece con la cantidad de oxígeno unido al platino.

El cuadro siguiente contiene los números que hemos obtenido en algunas de las determinaciones hechas:

Volumen de gas obtenido	Peso de platino pulverizado	Relación de volúmenes Pt : 0	
		Pt.	0
1 c. c.	0,0284	1	: 378
1 c. c.	0,0375	1	: 286
1 c. c.	0,0382	1	: 281
1 c. c.	0,0425	1	: 252
1 c. c.	0,0527	1	: 204
1 c. c.	0,0772	1	: 139
1 c. c.	0,1400	1	: 76

Se deduce de estos datos experimentales, que la cantidad de oxígeno en el sistema platino-oxígeno que constituye la micela de los electrosoles, varía entre límites muy amplios, y de aquí se deduce que su poder catalítico varía también entre muy amplios límites.

Conocido el catalizador, estudiamos fenómenos catalíticos que produce, escogiendo por ser el más sencillo, porque es el que con mayor facilidad puede seguirse, el de la descomposición del agua oxigenada.

En el estudio de estas catalisis hemos llegado a demostrar experimentalmente, que el poder catalítico de los electrosoles de platino reside en el oxígeno que al platino está unido, de tal modo, que en la micela de platino coloidal, el platino puede considerarse como un soporte del elemento activo que es el oxígeno.

Operando con sistemas de distinta concentración en oxígeno, hemos comprobado que su actividad catalítica es proporcional a la cantidad de oxígeno activo que posee la micela, y que los sistemas que no poseen oxígeno, no catalizan la descomposición del agua oxigenada.

Hemos comprobado como consecuencia de estas investigaciones que la reacción catalítica de descomposición del agua oxigenada por electrosoles de platino *no es monomolecular* como se supone, sino que a medida que el agua oxigenada varía de concentración porque se descompone, varía también de concentración en oxígeno el sistema platino-oxígeno que cataliza, y la velocidad de reacción lentamente desciende, hasta un límite mínimo que corresponde a la reacción monomolecular, porque en él la concentración de oxígeno en la micela *permanece constante*, alcanzando su valor mínimo.

Para el objeto de esta Nota basta lo expuesto, pues solamente hemos querido dar a conocer los métodos de trabajo por los que hemos llegado, como consecuencia, a establecer la constitución química de la micela dispersa en los electrosoles de platino.

Laboratorio de investigaciones bioquímicas de la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

Sobre el centrosoma de los leucocitos (A propósito de una nota del profesor Golgi)

por

G. Pittaluga

En el primer número de *Haematológica*, los nuevos archivos de Hematología y Serología que editan Ferrata y Moreschi, el profesor Golgi publica un interesante trabajo «Sobre la estructura de los glóbulos rojos del hombre y de otros animales» (1). Como en todas las pesquisas del ilustre catedrático de Patología general de la Universidad de Pavía, la descripción de un procedimiento de técnica sirve de prètexto para la exposición de hallazgos e inducciones a cual más sugestivas. Dejando a un lado, de momento, el resto del contenido de este trabajo, me voy a tomar la libertad de hacer algunas observaciones a aquel punto concreto (pág. II) en que trata, aunque incidentalmente, del «Centrosoma de los leucocitos»; y precisamente porque hace más de diez años (octubre 1909) yo publiqué en la REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, de Madrid, una breve Memoria sobre la sangre de llama (2), en que refería haber encontrado en el citoplasma perinuclear de leucocitos polinucleares neutrófilos, corpúsculos que interpretaba como centrosomas.

He aquí exactamente las palabras del profesor Golgi (l. c., pág. II): «Aunque se trata de un hecho que, en rigor, no encaja en el título de esta comunicación mía (3) (estructura de los glóbulos rojos), no puedo dejar

---

(1) «Sulla struttura dei globuli rossi dell'uomo e di altri animali», per il profesor Camillo Golgi. Haematológica, enero 1920, vol. I, núm. I, pág. I.

(2) «Observaciones morfológicas sobre la sangre de llama» (Auchenia Lama), por G. Pittaluga. REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS, octubre 1909, con una lámina en colores.

(3) El trabajo del profesor Golgi fué presentado al propio tiempo a la Sociedad médico-quirúrgico de Pavía.

de señalar otra fina particularidad de organización que, hasta ahora, en lo que atañe a los elementos de la sangre circulante, no ha sido puesta de relieve: me refiero a la presencia del *centrosoma* (corpúsculo central) en los glóbulos blancos. Me siento tanto más autorizado a hablar de ello, por cuanto el hallazgo ha sido comprobado por otros colegas.

»Este hallazgo puede ser demostrado, no tan sólo en las preparaciones obtenidas con el método que me ha servido para los glóbulos rojos y que será descrito someramente más adelante, sino también con otros métodos mucho más sencillos (fijación con soluciones de bicloruro de mercurio, lavado con agua y alcohol, coloración con eosina y hematoxilina, según las modalidades comunes).

»La proporción de glóbulos blancos que ofrece la indicada particularidad de fina organización, podrá ser precisada mejor con ulteriores investigaciones; por ahora me limitaré a apuntar que la particularidad misma puede ser encontrada en considerable número de leucocitos, de tal modo, que en el mismo preparado no resulta difícil hallar diferentes formas bien demostrativas; los glóbulos blancos con núcleo polimorfo tienen en esto un cierto predominio.

»El órgano en cuestión, representado por 1, 2, 3 pequeños gránulos, de los cuales uno suele ser mayor, se halla no constantemente, pero sí con mucha mayor frecuencia (y en ello debemos ver uno de sus caracteres) en la porción del protoplasma que en los leucocitos con núcleo en herradura o encorvado en otra forma, está comprendida en la concavidad del cuerpo nuclear.

»Además de la topografía, estos corpúsculos se hallan caracterizados por un halo o área clara que los rodea; y quiero añadir que contribuye a la definición de sus caracteres un aspecto especial de conjunto, en todo correspondiente al que lo hace reconocer en las preparaciones obtenidas con los clásicos procedimientos de técnica, en particular con la bien conocida coloración con hematoxilina férrica de Heidenhein.

»El hecho de la existencia del centrosoma en los glóbulos blancos de la sangre circulante normal encierra, sin duda alguna, considerable importancia, y es lícito suponer que será objeto de ulteriores estudios, bien en lo que atañe a las modificaciones fisiológicas, bien en los estados patológicos.

»He dicho antes que acerca de los glóbulos blancos en la sangre circulante, el hallazgo del centrosoma o corpúsculo central es un hecho nuevo. De todos modos la cuestión del centrosoma no puede ser tratada sin una referencia a los numerosos e importantes trabajos que posee la literatura científica acerca de ese órgano celular; pero me extralimitaría de la

tarea que me había impuesto en esta comunicación, si intentara adentrarme en las notas históricas.

»A los colegas que se propusieran ahondar más en el estudio de este asunto, me limito a recordar la obra *Plasma und Zelle*, de M. Heidenhein, y algunas entre las numerosas otras publicaciones del mismo autor.

»En la obra citada figura también una riquísima bibliografía acerca del asunto.»

Estas son, fielmente traducidas, las palabras de Golgi. En la figura 1.ª de la lámina que acompaña a su comunicación, y que reproduce un campo microscópico de preparación de sangre de hombre de edad avanzada, al octavo día de la reacción del cloruro de oro (mezcla del cloruro de oro al 1 por 100, 5 a 10 c. c. y 5 gotas de ácido acético, previa fijación con solución saturada de bicloruro de mercurio y bicromato de potasa), se ve un leucocito neutrófilo del tipo D de Arneth, con centrosoma bigémino, rodeado de halo claro, en la concavidad nuclear.

Ahora bien: el texto exacto de mi trabajo sobre la sangre de llama, publicado en 1909, en la parte que se refiere a esta cuestión del centrosoma, es el siguiente (pág. 10 del extracto; pág. 122 del número de la Revista de la Real Academia de Ciencias), después de haber descrito la estructura y los aspectos de los polinucleares neutrófilos en estos mamíferos (camélidos):

«Una particularidad interesante del aspecto y estructura nuclear merece ser puesta de relieve. Como ya se ha dicho, el núcleo de estos leucocitos aparece extraordinariamente complicado, desarrollando una gran superficie. Pero además de esto, se observan con gran frecuencia, al lado del núcleo, y por lo general polarizados en dos posiciones excéntricas, dos gruesos gránulos constituídos, al parecer, de cromatina, los cuales se hallan representados en las figuras 4.ª, 5.ª y 6.ª. En la figura 22, uno de estos leucocitos, visto a mayor aumento (2.000 diámetros) presenta los dos gránulos en el interior de la concavidad formada por el núcleo. En la figura 23, en el instersticio, entre dos macizos cuerpos nucleares, enteramente separados el uno del otro, se ve un solo corpúsculo, correspondiente, al parecer, a los anteriormente descritos.

»¿Qué significación pueden tener estas formaciones extranucleares en esta clase de leucocitos? En mi entender, dos interpretaciones pueden darse al hecho apuntado: 1.ª, los corpúsculos extranucleares pueden considerarse sencillamente como pequeñas porciones nucleares, aisladas en el citoplasma, o cariosomas, sin valor morfológico o energético alguno distinto del propio de la totalidad del núcleo; 2.ª, pueden considerarse, en

cambio, como centrosomas, o mejor como masas de substancia arcoplasmática—en el sentido dado a esta palabra por Boveri—, destinadas a la orientación del proceso de la división celular.

»La primera interpretación puede ser aceptada con mayor facilidad, pues no implica esfuerzo alguno del pensamiento; sin embargo, una observación parece oponerse a ella, y es la de la simetría, de la disposición típica de esos corpúsculos, en relación con las formas nucleares en el interior del citoplasma. La segunda interpretación se apoya, en cambio, precisamente sobre esta consideración, y toma en cuenta, además, los hechos análogos observados por otros investigadores—Heidenhein, Flemming, Ballowitz, Ranvier, Meves—en los leucocitos de vertebrados inferiores (Salamandra maculosa, Heidenhein; Rana esculenta, Amblystoma (axolotl), Ranvier; Triton cristata, Flemming). Aun admitiendo como forma constante de la división celular en los leucocitos la directa o amitósica, resulta no menos constante la presencia de una esfera, de un centro dinámico, de una zona de arcoplasma con centrosomas, evidente en todos ellos durante el proceso de división. Y la frecuencia de estas formas en la sangre periférica de llama está en armonía con la hipótesis, que me es forzoso considerar como muy probable, de una renovación o multiplicación leucocitaria fuera de los territorios hematopoyéticos, en el mismo torrente circulatorio, en relación con la enorme masa globular que poseen estos mamíferos.»

Y más adelante, entre las conclusiones, añadía en mi trabajo:

«5.ª Gran número de leucocitos polinucleares neutrófilos presentan en el citoplasma uno o, con mayor frecuencia, dos corpúsculos constituídos de substancia análoga a la cromatina nuclear, y orientados simétricamente con relación a la forma y disposición del núcleo. Estos corpúsculos extranucleares deben interpretarse, en nuestro entender, como la representación morfológica de centros dinámicos correspondientes a un período de actividad celular y precisamente a un momento del proceso de división amitósica. Los leucocitos neutrófilos de la sangre de llama serían, pues, capaces de multiplicarse (con la limitación natural que va aparejada, según todos los observadores, con la reproducción amitósica o directa) fuera de los territorios de los órganos hematopoyéticos, en la misma sangre periférica.»

Como se ve, las imágenes por mí observadas y las inducciones por mí expuestas en mi trabajo del año 1909, en lo que atañe a la sangre de los camélidos del género Auchenia (A. lama), coinciden en absoluto, casi con identidad de expresión, con los hallazgos y las observaciones del profesor Golgi, publicadas en 1920, en lo que atañe a la sangre humana. Encuen-

tro muy natural, y no he de quejarme por ello, que el profesor Golgi desconociera mis observaciones sobre la sangre de llama; pero me parece igualmente lógico que ahora yo ponga de relieve aquellos resultados. El profesor Golgi no tiene, por tanto, razón cuando afirma que «la presencia de un centrosoma en los leucocitos de la sangre circulante no ha sido observada hasta ahora (1920)».

Ahora bien: debemos añadir que existe un extenso e interesante trabajo de Weidenreich, del cual no he tenido conocimiento hasta estos últimos tiempos, trabajo publicado pocos meses antes del mío, ya citado, sobre la sangre de llama, y precisamente en el primer fascículo del tomo LXXII del *Archiv für Mikroskopische Anatomie und Entwicklungsgesch de Hertwig y Waldeyer*, del año 1908 (1). En esta Memoria de Weidenreich se describe la presencia de centriolos («Zentren», conforme a la nomenclatura de Heidenhein) o centrosomas, casi constantemente bajo la forma de «diplosomas», en el citoplasma perinuclear de granulocitos de la sangre circulante, incluso de la especie humana, bien en algunas formas mieloides inmaduras (mielocitos neutrófilos y eosinófilos), bien en granulocitos adultos (polinucleares neutrófilos). También Weidenreich reconoce (como yo lo ponía de relieve en 1909) que, a pesar de las observaciones de Heidenhein (2) sobre la estructura de los elementos de la medula ósea de los conejos, nada seguro se conocía hasta entonces (1908) acerca de los centriolos (centrosomas) de los leucocitos de la sangre circulante. El método de investigación por él adoptado, relativamente muy complicado, le proporcionó imágenes que en realidad coinciden totalmente con las que yo observé y describí en la sangre de llama.

De ello resulta que con tres procedimientos distintos (método de Deetjen-Weidenreich, con agar-sangre fijado al ácido ósmico y coloraciones a lo Romanowski; métodos comunes de fijación de frotis con ácido ósmico —vapores de solución 1 por 100—o con Nikiforoff y coloración con hematoxilina o con Romanowski-Giemsa, empleados por mí en 1909; método al bicloruro de mercurio, cloruro de oro de Golgi, 1920) se obtienen imágenes coincidentes que pueden resueltamente interpretarse como centrosomas de los granulocitos circulantes en los mamíferos y en el hombre. Y,

---

(1) Franz Weidenreich: «Beiträge zur Kenntnis der granulierten Leucocyten», l. c., Arch. f. Mikr. Anat., Bd. LXXII, págs. 209 a 325, con cinco láminas en color.

(2) Véase principalmente: «Neue Unterschugen uber die Zentralkörper und ihre Beziehungen zum Kern—und Zellen—protoplasma. Arch. f. Mikr. Anat. Bd. XLIII, 1894.

sobre todo, resulta confirmado cuanto decíamos anteriormente, a saber: que más de diez años antes de los hallazgos del profesor Golgi, Weidenreich y yo habíamos descrito, respectivamente, en la sangre humana (1908) y en la sangre de mamíferos de la familia Camelidae (1909) la presencia, con todos sus detalles, de los centrosomas en los leucocitos de la serie mieloide en la sangre circulante.

Madrid, 8 de abril de 1920.

Influencia que en la acción anestésica de las alcaminas esterificadas tiene el radical ácido

por

José Marín Cano

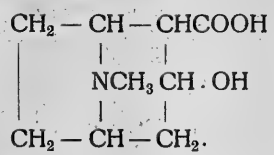
El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Análisis Químico de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central. Es para mí un grato deber el consignar mi profundo agradecimiento a su director, mi querido maestro don José Casares Gil, por haberme facilitado cuantos medios he necesitado en el transcurso de mi trabajo, y por la ayuda que durante su realización me ha prestado. También he de expresar mi reconocimiento a los señores González y Madinaveitia, y a mi amigo el doctor don José Ranedo, a cuya iniciativa se debe el tema de que me ocupo. Guiado por él, he llevado a cabo este trabajo, debiendo a su dirección y estímulo constante el haber sorteado las dificultades que se han presentado.

PRIMERA PARTE

El primer anestésico local conocido, y aun hoy uno de los más usados, es la cocaína, cuya introducción en la Medicina como tal se debe a Koller.

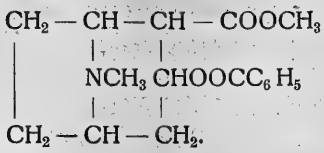
Antes del empleo como anestésico, y aun antes de aislarse el alcaloide por Neumann (1), se utilizaban, por los indios del Perú y Bolivia, las propiedades excitantes dinamóforas de las hojas de coca, que masticaban para evitar el cansancio y la falta de alimentos.

Por hidrolisis de la cocaína, se obtiene ácido benzoico, alcohol metílico y otro alcaloide llamado ecgonina, cuya constitución ha sido esclarecida por Willstätter (2) y es la siguiente:



(1) An. 140, pág. 21, año 1860.
(2) B. 31-2.655.

Por benzoilación y esterificación del carboxilo con alcohol metílico se obtiene de nuevo la cocaína, de modo que la constitución de esta última podrá representarse así:



Establecida la constitución de este cuerpo, se hicieron ensayos para ver en qué grupo residían las propiedades fisiológicas y para obtener cuerpos de constitución análoga, y propiedades semejantes.

Las acciones de la cocaína sobre el organismo son muy variadas, siendo las principales las siguientes:

1.° Aumenta la presión sanguínea por su acción estimulante sobre los nervios del corazón.

2.° Sobre el cerebro y medula espinal actúa primero como excitante y después como muy deprimente.

3.° Aumenta la temperatura del cuerpo.

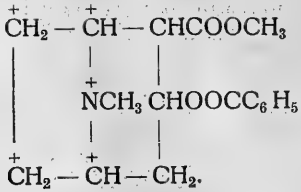
4.° Dilata la pupila (aunque mucho menos que la atropina, con cuya constitución química tiene bastante analogía).

5.° Aumenta la capacidad de trabajo de los músculos.

6.° Produce la degeneración de las células del hígado.

7.° Produce marcada acción anestésica.

Estas distintas acciones residen en los diferentes grupos, y así vemos: que la degeneración de las células hepáticas debe atribuirse al grupo de amina terciaria, puesto que se manifiesta lo mismo en la ecgonina que en la cocaína, y desaparece en las dos cuando se destruye esta función por la adición de ioduro de metilo; el aumento en la presión sanguínea puede atribuirse al núcleo de la pirrolidina existente en la cocaína (átomos señalados):



La acción anestésica, que es la que nos interesa, depende, en gran parte, de la presencia de los grupos metilo y benzoilo, que esterifican la función ácida y alcohol de la ecgonina.

Benzoilando ésta y dejando libre el grupo ácido, se obtiene la benzoil-ecgonina, menos tóxica que la cocaína, pero sin propiedades anestésicas.

La razón de este resultado debe atribuirse a la presencia del grupo carboxilo libre, que actúa en este caso del mismo modo que en la arecaidina.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH = C \,.\, COOH \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_2 - NCH_3 - CH_2, \end{array}$$

cuerpo inactivo, que por esterificación del carboxilo da lugar a la arecolina, fisiológicamente activa.

Se conocen asimismo otros casos en los que la esterificación del carboxilo exalta la actividad de las substancias. Así la tirosina:

$$CH_2 - CH(NH_2)COOH.$$

que no es venenosa, se hace muy tóxica por esterificación con el alcohol etílico.

El alcohol empleado en la esterificación no tiene una importancia decisiva. En la cocaína se ha sustituído el grupo metilo por el etilo, isopropilo, isobutilo (1), obteniendo siempre cuerpos de análogas propiedades anestésicas.

Si se efectúa la esterificación de la ecgonina con alcohol metílico, pero no se benzoila, se obtiene un éter sin acción anestésica.

La presencia del grupo benzoilo parece tener importancia, no habiéndose obtenido hasta ahora cuerpos suficientemente activos y no venenosos cuando se sustituye por otros radicales. Así, Liebreich (2), que ensayó la ixatropilcocaína encontró que no era anestésica, y que además es muy tóxica; P. Ehrlich (3) ensayó este cuerpo y los iodhidratos de valeril-cocaína, fenilacetilecgonina, encontrando sólo en este último ligeras propiedades anestésicas. El bromhidrato de talildiecgonina tampoco es activo.

---

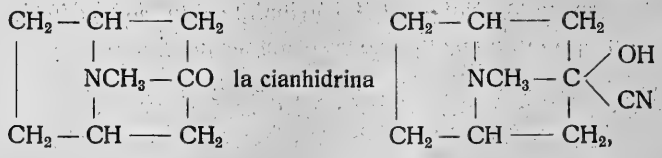
(1) Merck. Ber. 18, 1885, 2.954; 21, 1888, 48; *Novy Amer. chemie Journ.*, 10-1888, pág. 147.

(2) B. 21-1888.

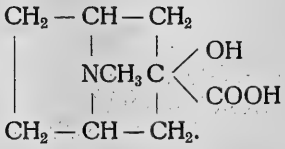
(3) *Deutsche med. Wochenschr.*, 1891, núm. 32, pág. 717.

La posición del oxidrilo y el carboxilo es en la ecgonina fundamento para que por esterificación se obtengan productos activos.

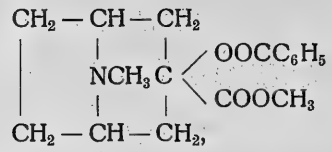
Willstätter obtuvo por la acción del cianhídrico sobre la tropinona (1):



que hidrolizada produce un cuerpo al que llamó α-ecgonina, que sólo se diferencia de la ecgonina en que el oxidrilo y el carboxilo están unidos al mismo átomo de carbono:



Por metilación y benzoilación de este cuerpo se obtiene la α-cocaína, isómero de la cocaína.



que a pesar de la semejanza química con ella está desprovista de acción anestésica.

La sustitución del grupo benzoilo por otros en la cocaína, como hemos visto, no se ha hecho de una manera sistemática. En la bibliografía que nosotros hemos podido consultar, encontramos que han sido ensayados los radicales acetilo, propionilo, valerilo, fenilacetilo y talilo, habiéndose encontrado propiedades anestésicas sólo en el caso del fenilacetilo.

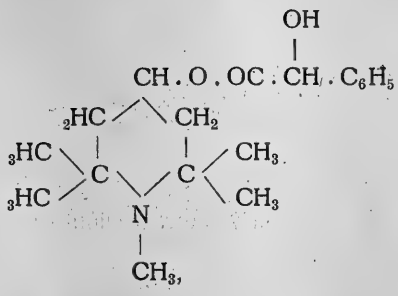
Antes de sacar ninguna consecuencia y de señalar qué suposición nos ha guiado en nuestro trabajo, hemos de tratar de otros anestésicos sintéticos afines a la cocaína, y muy especialmente de los derivados de los aminoalcoholes que se han obtenido esterificando con ácidos diferentes del benzoico.

Sucedáneos cíclicos de la cocaína son los llamados eucaínas. La sín-

---

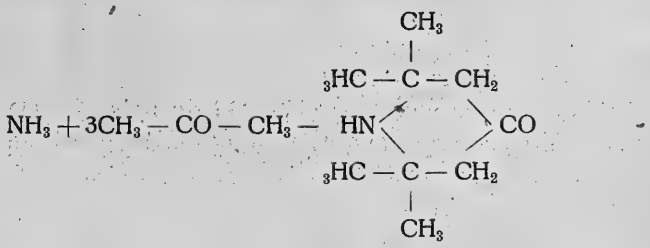
(1) B. 29-1896, 1575; 2215.

tesis de estos cuerpos se hizo fundándose en que por esterificación del hidróxilo de la metil triacetonalcamina con el ácido mandélico se obtiene un cuerpo (preparado por Fischer):

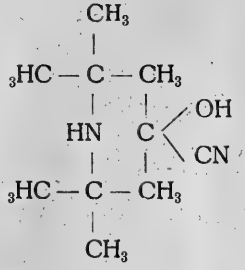


que tiene de común con la ecgonina el anillo piperidínico y que actúa, como ella, dilatando la pupila. Si se añadía al grupo hidróxilo otro carboxilo esterificado, se podía esperar un cuerpo de propiedades análogas a la cocaína.

La síntesis de este cuerpo fué hecha por Merling (1) partiendo de la triacetonamina por adición de cianhídrico, hidrólisis, benzoilación y metilación. Las reacciones completas se pueden expresar así:

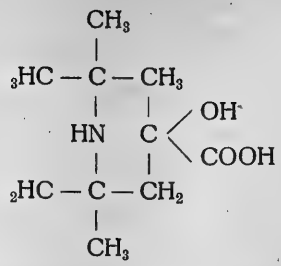


éste, con CNH, da

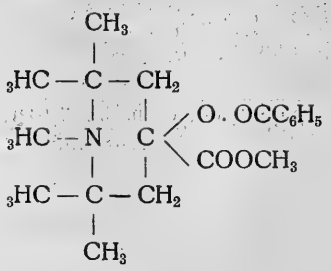


(1) B. 6, 173.

por hidrolisis,



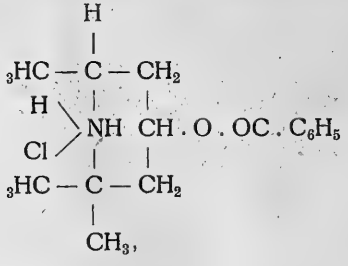
que por metilación, benzoilación y esterificación



α eucaína.

Esta α eucaína tiene propiedades anestésicas, teniendo ventajas sobre la cocaína en la economía de su obtención, en su menor toxicidad y su mayor estabilidad al calor, propiedad que permite la esterilización de sus disoluciones por ebullición. En cambio, es irritante y no posee las propiedades vaso-constrictoras de la cocaína, lo que la hace menos útil en las operaciones.

Para obviar tales inconvenientes se ha preconizado la eucaína β, que es el clorhidrato de la benzoil-vinil-diaceton-alcamina:



que es menos tóxica que las anteriores, pero que tampoco está exenta de inconvenientes.

Es de notar que en la α eucaína el poder anestésico se manifiesta (con-

trariamente a lo que sucede a la α cocaína) a pesar de estar unidos al mismo átomo de carbono los grupos oxidrilo y carboxilo.

Son para nosotros particularmente interesantes las modificaciones que en la actividad de la α eucaína ejercen los cambios de los radicales ácidos que esterifican el oxidrilo. Gaetano Vinci (1) ha estudiado estos cambios sustituyendo el grupo benzoilo por acetilo, cinamilo, fenilacetilo, amigdalilo y feniluretano.

El compuesto acetilado resultó lo mismo que el correspondiente derivado de la cocaína, sin acción anestésica; pero en todos aquellos casos en que el benzoilo fué sustituído por radicales ácidos de la serie aromática resultaron cuerpos activos, con la sola excepción del ácido amigdálico, que da lugar a un éster sin ninguna acción anestésica.

El clorhidrato de este éster, llamado euftalamina, difiere de la β eucaína, a más de que el radical ácido es el amigdálico, en tener el hidrógeno de la función amínica sustituído por un metilo. Aunque la propiedad anestésica no se manifiesta, no sucede igual con la propiedad de dilatar la pupila que posee este cuerpo, lo que, unido a su solubilidad y a no poseer acciones secundarias, ha hecho de esta substancia un sucedáneo de la atropina.

En los derivados de la eucaína la esterificación del grupo carboxilo, que es indispensable para que ejerza la acción anestésica en la cocaína, no tiene apenas importancia, y el grupo carboxilo puede no esterificarse, sin que por esto desaparezca en absoluto la acción anestésica.

El número de anestésicos análogos a las eucaínas es muy considerable, y en los últimos años se han obtenido en Alemania muchas patentes para la preparación de cuerpos semejantes, que hasta ahora no han tenido gran aceptación y que no estudiaremos por no ser interesantes para el objeto que nos proponemos en este trabajo.

Las alcaminas grasas acidiladas pueden dar también origen a anestésicos locales, siendo los más conocidos de este grupo la estovaína, alipina y novocaína.

Fourneau (2) supone que la acción anestésica de la cocaína es debida a la presencia de un grupo amínico secundario o terciario y un alcohol terciario esterificado, sin que sea precisamente de la serie aromática, puesto que ya en el derivado del ácido valeriánico y en algún otro (derivado ca-

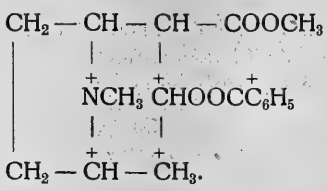
---

(1) *Virch. Arch.*, 145, 78, 149, 217, 154, 549.

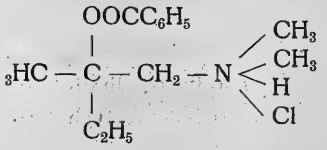
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 16 de julio, 1 de agosto, 16 de octubre y 1 de noviembre de 1910.

proilado) se manifiesta, aunque no se haya medido cuantitativamente, la acción anestésica.

Considerando la fórmula de la cocaína

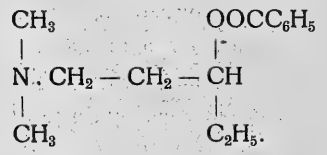


(pueden tomarse como grupos fundamentales los señalados con asteriscos) y la de la estovaína



se ve que tienen los mismos grupos, con la única diferencia de estar más próximas en la última las funciones éster y amino.

En trabajo muy reciente (1) han sido preparados cuerpos con la función amínica y éster separadas por otro átomo más de carbono que provienen de la acción del magnesiano del bromuro de etilo sobre el aldehido cloropropiónico y tratamiento ulterior con una amina secundaria y cloruro de benzoilo.



La estovaína obtenida por Fourneau, a partir de la cloracetona y el bromuro de etil magnesio y tratamiento de la clorhidrina resultante con más de dos moléculas de dimetil-amina a 120° y benzoilación subsiguente, es menos tóxica que la cocaína, teniendo además la ventaja de ser esterilizable por ebullición.

Riedel (2) obtiene las bases correspondientes a anestésicos de este tipo por la acción de los magnesianos sobre las aminocetonas, o sobre los éste-

---

(1) E. Fourneau y P. Ramart-Lucas, *Journ Pharm. et Chimie*, 1919 (25), 593.

(2) D. R. P., 169, 746.

res de aminoácidos, consiguiendo así no pasar por el intermedio de las clorhidrinas.

Los derivados acidilados de estas bases los obtiene por acción de los correspondientes cloruros de ácidos, sobre las bases en presencia de piridina, o sobre las bases en solución etérea o benzénica (método también de Fourneau), o reemplazando el cloruro de ácido por el anhidrido en solución asimismo benzénica.

De este modo han sido obtenidos y descritos en distintas patentes los derivados:

Dimetil-amino-trimetil-benzoil-carbinol-dimetil-amino-trimetil-fenil-benzoil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-etil-benzoil-carbinol (base libre de la estovaína) dimetil-amino-dimetil-propil-benzoil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-isoamil-benzoil-carbinol, dimetil-amino-metil-dietil-benzoil-carbinol-dimetil-amino-dimetil-benzil-benzoil-carbinol, dimetil-amino-trimetil-cinamil-carbinol, *dimetil-amino-trimetil-isovaleril-carbinol, dimetil-amino-dimetil-etil-cinamil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-isobutil-cinamil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-isoamil-cinamil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-bencil-cinamil-carbinol, dimetil-amino-dimetil-fenil-isovaleril-carbinol.*

Como se ve, entre estos cuerpos únicamente se ha empleado otro ácido que el benzoico para la esterificación en los subrayados, que corresponden al ácido cinámico e isovaleriánico, y solamente el primero con la base de la estovaína.

Fourneau (1) ha preparado los siguientes derivados del dimetil-amino-dimetil-etil-carbinol: clorhidratos de los ésteres de los ácidos, valeriánicos, bromo-valeriánico, dietil-acético (bromuro), bromo-dietil-acético, caproico, bromo-caproico, bromo-cnántico y bromo-láurico. De éstos, cita el autor como anestésicos (sobre la lengua) los ésteres del valeriánico, bromo-valeriánico y bromo-enántico.

De bases homólogas a la de la estovaína también preparó los derivados del ácido cinámico.

Esto es todo lo hecho en los anestésicos del tipo que nos interesa para nuestro trabajo. Derivados acidilados en el nitrógeno han sido preparados bastantes por distintos autores. De otros anestésicos de tipo análogo o de otros grupos químicos distintos no podemos ocuparnos porque alargaríamos demasiado esta introducción, saliéndonos fuera de lo que verdaderamente está relacionado con los resultados experimentales obtenidos.

---

(1) Trabajo citado.

Estando fuera de toda duda que en los amino-alcoholes grasos esterificados no es indispensable que el ácido sea el benzoico, nos hemos propuesto el preparar el mayor número posible de ésteres del amino-alcohol, que es la base de la estovaína, tanto de la serie grasa como de distintos derivados cíclicos, y comparar las acciones fisiológicas de los cuerpos obtenidos.

Suponíamos, y la experimentación ha estado de acuerdo con la hipótesis, que la acción anestésica, más que del carácter químico de los distintos núcleos, aparte también de razones de solubilidad, es función del peso molecular de los compuestos.

Los ensayos fisiológicos que por ahora se reducen al estudio de las variaciones en la conductibilidad de los nervios, y que pensamos completar con los referentes a dosis tóxica, acción sobre la excitabilidad y sobre las terminaciones nerviosas sensitivas, han sido llevados a cabo en el laboratorio de Fisiología de la Junta para Ampliación de Estudios.

Han sido algunos obtenidos por primera vez y analizados los clorhidratos y cloro-auratos de los ésteres del dimetil-amino-dimetil-etil-carbinol con los ácidos propiónico, butírico, enantílico, undecilénico, palmítico, hexahidrobenzoico, piromúcico (1), tálico, fenil-acético y naftoico. Además han sido probados fisiológicamente los clorhidratos de los ésteres, ya descriptos, de los ácidos acético, valeriánico y dietilacético. La prueba de todos ellos se ha efectuado tomando como término de comparación la estovaína.

La cantidad enorme de ranas que se hubieran necesitado, así como la escasez de tiempo y de algunos de los productos, que sólo se obtuvieron en pequeñas cantidades, han sido causas de que las pruebas de los anestésicos se hayan realizado únicamente sobre la conductibilidad del nervio ciático de la rana, que era excitado eléctricamente en la forma que se describirá en la parte experimental de esta Memoria.

De cada cuerpo se ha obtenido un número suficiente de gráficas para tener una mayoría concordante, y entre éstas están elegidas las fotografías que más adelante damos.

Estos resultados concordantes se han obtenido con facilidad en la mayoría de los casos; pero en algunos, como en el del éster del ácido dietilacético, el tiempo necesario para la anestesia total oscila entre veintitrés minutos y dos horas, produciéndose en la mitad de los experimentos,

---

(1) Este derivado y el anterior habían sido obtenidos, aunque no publicada la descripción, respectivamente, por A. González y A. Madinaveitia.

aproximadamente, una anestesia bastante rápida, que no se manifiesta en la otra mitad.

Cuando ha sido posible, se han obtenido gráficas, con los dos gemelos de una misma rana, del producto a ensayar y de la estovaína, logrando así una mayor seguridad en los resultados.

Si en las fotografías que damos en la última parte de esta Memoria contamos el número de minutos a que empieza a observarse el comienzo de la anestesia y el necesario para que la anestesia sea total, se obtienen los siguientes datos:

	Se inicia claramente la anestesia	Anestesia total	
Derivado de ácido acético....	23′	42′	Los 2 gemelos de una misma rana.
» del ácido propiónico.	24′	57′	
» » butírico...		1 h. 47′	Los 2 gemelos de una misma rana.
» » isovaleriánico.....	10′	30′	
» » enantílico..	7′	22′	Los 2 gemelos de una misma rana.
Estovaína.....	7′	23′	
Derivado del ácido undecilénico.....	4′	11′	
Idem íd. palmítico.....	15′	48′	
Derivado del ácido dietilacético.....	16′	23′	
» » »	15′	52′	
» » »	41′	1 h. 43′	
» » exahidrobenzoico.	10′	25′	
» » piromúcico.	24′	44′	
» » fenilacético.....	3′	7′	Los 2 gemelos de una misma rana.
Estovaína.....	13′	20′	
Derivado del ácido naftoico...	6′	15′	Los 2 gemelos de una misma rana.
Estovaína.....	9′	27′	
Derivado del ácido tálico.....	8′	16′	

Que la acción anestésica no depende del carácter del radical ácido, sino del peso molecular de este radical, se ve manifiestamente comparando la manera de comportarse los derivados de los ácidos benzoico (estovaína), enántico y hexahidrobenzoico. Estos radicales no pueden ser más desemejantes. El primero pertenece a la serie aromática; el segundo, a la serie grasa, y el tercero es un cuerpo cíclico, pero químicamente distinto por completo del ácido benzoico.

No obstante estas diferencias, los ésteres obtenidos poseen exactamente, dentro del límite de la experimentación, el mismo poder anestésico, tanto en el ensayo sobre la lengua (que, naturalmente, no puede hacerse cuantitativo) como respecto al tiempo necesario para insensibilizar el nervio ciático de la rana.

Si el peso molecular del ácido se aumenta, vemos también que crecen las propiedades anestésicas, y así en la serie grasa el derivado correspondiente al ácido de 11 átomos de carbono (undecilénico) se muestra más activo. El homólogo superior del ácido benzoico tiene una actividad (es muy posible que también la toxicidad aumente) muy superior a él. Derivados de otros núcleos, como el de la naftalina, de mayor peso molecular, son más activos, siendo, en cambio, de actividad menor los derivados de núcleos con menor peso molecular, como se ve en el derivado del ácido piromúcico, que resulta activo, pero menos que el del ácido benzoico.

Si el peso molecular se acrecienta considerablemente, las propiedades anestésicas disminuyen de nuevo, y esto se ha observado en el derivado del ácido palmítico, que ya prácticamente no resulta anestésico. Es de lamentar que apremios de tiempo y dificultades para la adquisición de productos no nos haya permitido preparar y ensayar los derivados de los ácidos intermedios (de 9, 10, 12, 14 átomos de carbono) para haber fijado cuál era aquel en el que comienza a notarse la disminución del poder anestésico.

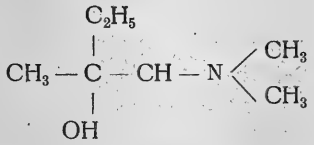
En las condiciones que operamos, y según los datos obtenidos, puede decirse que son anestésicos aquellos ésteres que en disolución 1/10 N. insensibilizan el nervio ciático de la rana en unos 35 minutos como máximo. Los que insensibilizan en este tiempo o en menos son los que permiten percibir sus propiedades anestésicas sobre la lengua.

Según esto, empiezan estos compuestos a ser activos con el éster de un ácido pentacarbónico, el valeriánico, y va aumentando su actividad en relación con el número de átomos de carbono hasta un cierto límite, que en la serie grasa llega a once, y quizá lo rebase, para disminuir cuando la magnitud molecular del ácido graso correspondiente se acrecienta considerablemente, como sucede con el éster del ácido palmítico.

Es digno de notar que en los tres primeros derivados grasos, el acético, el propiónico y el butírico, sus propiedades anestésicas, por cierto bastante débiles, están en relación inversa con el número de átomos de carbono del ácido, pues, según se ve en las gráficas obtenidas, el orden con que producen la interrupción de la conductibilidad es el siguiente: primero, el acético—que en la gráfica que reproducimos anestesia ya a los 42 minutos—; luego el propiónico, y por fin el butírico. Este último ha necesitado siempre más de una hora para producir la anestesia, y en algunos casos, dos.

SEGUNDA PARTE

Obtención de la base de la estovaína:



Bromuro de etilo, C_2H_5Br.—En un matraz de fondo redondo se coloca una mezcla fría de 220 c. c. de ácido sulfúrico y 220 de alcohol de 95° —conviene tener esta mezcla en reposo 24 horas para obtener mayor rendimiento—; se le agrega después 150 gramos de hielo y 200 de bromuro potásico. Se une el matraz a un refrigerante y se calienta a baño de aire. El bromuro de etilo formado pasa en forma de gotas oleosas, que se recogen en un frasco conteniendo agua y hielo.

Cuando no destila más, se separa el bromuro de etilo en una ampolla de decantación; se lava con una disolución de sosa, luego varias veces con agua; se deseca con cloruro cálcico y rectifica, teniendo cuidado que el aparato esté seco y el recipiente enfriado con hielo.

El bromuro de etilo pasa entre 38° y 40°.

Se obtuvieron 135 gramos.

Cloracetona.—$CH_3 - CO - CH_2 Cl$.

200 gramos de quetona.
133 — de mármol en granos finos.
133 c. c. de agua.

En un matraz (1) de fondo redondo, al que se adapta un tapón con dos tubuladuras, se coloca la acetona y el mármol. Por una de las tubuladuras pasa un refrigerante de reflujo y por la otra un codillo, que llega hasta el fondo y sirve para hacer pasar una corriente de cloro.

El cloro se produce por la acción de bicromato y el ácido clorhídrico, y su llegada se regula de modo que la corriente sea bastante rápida, evitando al mismo tiempo que la reacción se haga tumultuosa.

Durante la operación se va añadiendo poco a poco, por el refrigerante, el agua indicada en la fórmula, para que el mármol pueda disolverse.

---

(1) Prácticas Fourneau, año 1917.

Conviene tener el matraz a una temperatura de 50° ó 60°, para lo cual se aplica una cápsula con agua a esa temperatura.

Es necesario, sobre todo al principio de la reacción, calentar la acetona, pues de otra manera se disuelve sin reaccionar grandes cantidades de cloro, que actúan de pronto, de una manera violenta, produciendo el desbordamiento del líquido.

Cuando ha desaparecido todo el mármol, se separa la cloracetona en un embudo de llave, se lava varias veces con agua para quitarle el ácido clorhídrico, se deseca con cloruro cálcico y rectifica.

Pasa entre 118°-120°.

Se obtuvieron 140 gramos.

Clorhidrato de dimetilamina.—$(CH_3)_2$ — NH. Cl H. En operaciones preliminares se obtuvo este cuerpo descomponiendo la p-nitroso-dimetilanilina, reacción indicada por primera vez por Baeyer y Caro (1). Faltándonos después la dimetilamina, adoptamos como procedimiento de obtención el de metilar el amoníaco por el formaldehido, que ha sido descripto recientemente por E. Alphonse Werner (2), y que describimos a continuación:

400 gramos de formol al 40 por 100.
200 — de cloruro amónico.

En un matraz de cuello largo se calienta, sobre baño de aire, poco a poco, la mezcla de formol y cloruro amónico.

Debe calentarse muy lentamente, cuidando de que no se eleve la temperatura mientras que a una temperatura dada exista reacción, la cual empieza a 50° y se eleva gradualmente hasta 104°, manteniendo esta temperatura hasta que deje de reaccionar (seis horas).

El cloruro amónico, al final de la reacción, desaparece. Éste debe ser puro para obtener buen rendimiento.

Calentada la masa hasta 104°, se deja enfriar. Por enfriamiento cristalizan 65 gramos de cloruro amónico, que se separan por filtración.

Al líquido filtrado se agregan 300 gramos de formol y se vuelve a calentar lentamente, y con las mismas precauciones que anteriormente, hasta que a 115° no haya reacción (cinco horas).

Después se concentra a 100° hasta que aparezcan espumas en la superficie. Por enfriamiento cristalizan 34 gramos, que están constituídos por una mezcla de cloruro amónico y clorhidrato de metilamina. Se filtra, y el

(1) B. 7, 963 (1877); Vgl. A. Baeyer y H. Caro, B. 7, 809, 1874.
(2) *Journal of the chemical Society*, 1917, pág. 844.

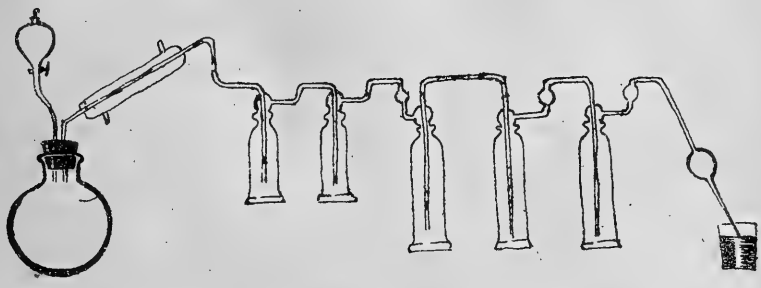
líquido filtrado se concentra a 120° hasta que una porción tomada con una varilla, al enfriarse, quede sólida. Llegado este momento, se deja enfriar la masa en un desecador de vacío con ácido sulfúrico.

Esta masa sólida, que debe estar seca, se digiere con cloroformo, que separa el clorhidrato de dimetilamina soluble del clorhidrato de trimentilamina insoluble. De esta última se obtienen 15 gramos por filtración.

A la disolución clorofórmica del clorhidrato de dimetilamina, separada por filtración, se le elimina el cloroformo por destilación. El residuo se deja enfriar en un desecador de vacío, donde se cuaja en masa.

Se obtuvieron 122 gramos de clorhidrato de dimetilamina puro.

Disolución bencénica valorada de dimetilamina.—Para la obtención de esta disolución sin que haya pérdidas, que, a más de disminuir el rendimiento, hacen penosa la estancia en el laboratorio, conviene montar



muy cuidadosamente el aparato y no emplear en las uniones más que tapones de caucho y gomas nuevas.

Como la descripción del aparato sería confusa, damos un esquema de la disposición que adoptamos como definitiva tras de repetidas operaciones.

En el matraz se coloca potasa sólida en barras en cantidad no sólo suficiente para descomponer el clorhidrato de la amina—que se vierte lentamente por la ampolla *a*—, sino que sobre para absorber la cantidad de agua en que se disuelve (1).

Los dos frascos siguientes al refrigerante contienen también potasa sólida (pueden sustituirse por tubos en U) para secar por completo la amina. El frasco siguiente, vacío e invertido, tiene por objeto evitar, en caso de absorción, que se produce con mucha facilidad, sobre todo al final de la reacción, que pase al matraz el benzol contenido en los dos siguientes frascos. De éstos, el primero contiene las dos terceras partes del benzol

(1) Como el clorhidrato de la amina es muy soluble en agua, se puede hacer esta disolución con muy pequeña cantidad, añadiendo sólo la necesaria para obtenerlo líquido.

necesario para disolver la cantidad teórica de la amina que debe producir el clorhidrato empleado, suponiendo que el benzol pueda disolver 33 por 100. En el segundo se coloca la otra tercera parte del benzol. Éste debe estar seco.

Por último, en el vaso del final se pone agua acidulada con ácido clorhídrico, que absorbe la amina que no se disuelve en el benzol. Por evaporación del líquido se recupera el clorhidrato, que puede utilizarse de nuevo.

Terminada la adición de todo el clorhidrato por la ampolla *a*, y cuando ya apenas se percibe reacción, se calienta suavemente el matraz para eliminar toda la dimetilamina posible. Esto no se consigue nunca por completo, y, por lo tanto, la solución bencénica no contiene la cantidad de dimetilamina calculada, por quedar algo de esta substancia en el matraz.

Los frascos que contienen el benzol se deben enfriar con hielo exteriormente.

Montado el aparato en la forma indicada, se puede hacer la operación fuera de la vitrina sin que se note el olor de la amina.

Ha de tenerse mucha precaución al final de la operación (cuando se calienta) para evitar la absorción, siempre molesta, aunque se ponga el frasco *b* de seguridad. Tan pronto se note el menor indicio, se abre la llave *c* que restablece el equilibrio en la presión.

Suele obtenerse de este modo una concentración de amina de 24 a 28 por 100 en el primer frasco con benzol, y de 15 por 100 en el segundo.

La valoración se efectúa tomando por medio de una pipeta (generalmente de 1 c. c.) un cierto volumen de la disolución y valorando, después de la adición de un poco de agua y tintura de tornasol, con disolución N. ó 1/10 N. de ácido clorhídrico.

La absorción con la pipeta debe hacerse por intermedio de un frasquito con agua, pues de otro modo los vapores de la amina actúan sobre la mucosa bucal produciendo quemaduras.

Bromuro de etilmagnesio.

Bromuro de etilo	120 gramos.
Magnesio en cintas	23,6 —
Éter anhidro	120 c. c.

El aparato está compuesto de un matraz de fondo redondo, al que ajusta un tapón de goma con dos tabuladuras: por una va un refrigerante de reflujo, que lleva en su parte superior un tubo de cloruro cálcico; por la otra va una ampolla de llave.

Todas las partes de este aparato deben estar muy secas.

En el matraz se coloca el magnesio en cintas—que se habrá limpiado antes con tela esmeril—, y se agrega éter anhidro hasta cubrirlo. Por la ampolla de llave se deja caer, poco a poco, el bromuro de etilo disuelto en el éter. Para iniciar la reacción se coloca en el matraz un trocito de iodo.

Como la reacción es muy violenta, conviene enfriar el matraz aplicándole una cápsula con agua fría.

Terminada la adición del bromuro de etilo, se deja en reposo diez o doce horas. y después se calienta una o dos horas a baño de María, para terminar la reacción. Si quedara magnesio sin reaccionar, se le agrega un poco de bromuro de etilo para disolverlo.

Condensación del bromuro de etil-magnesio con la cloracetona (1).—Al matraz conteniendo el bromuro de etil-magnesio, enfriado con hielo, se le agrega por la ampolla de bromo, poco a poco, 94 gramos de cloracetona, disuelta en su volumen de éter anhidro.

Terminada la adición, se deja en reposo varias horas; finalmente, se calienta en baño de María para terminar la reacción.

El compuesto órgano-magnésico formado se descompone con agua y hielo; se agrega ácido clorhídrico para disolver la sal básica. Se pasa la masa a una ampolla de decantación; se separa el éter y se tratan las aguas varias veces por éter hasta que salga incoloro. Los líquidos etéreos reunidos se desecan con sulfato sódico. Se elimina el éter, y el residuo se destila en el vacío con refrigerante.

La clorhidrina pasa entre 43° y 44° a 14 mm.

Se obtuvieron 62 gramos.

Reacciones

$$CH_3 - CH_2Br + Mg = CH_3 - CH_2MgBr,$$

$$CH_3 - CH_2MgBr + CH_3 - CO - CH_2Cl = CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle O - MgBr}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3,$$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle OMgBr}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3 + H_2O = C_2H_5 - \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3 + Mg\begin{matrix} OH \\ Br. \end{matrix}$$

(1) Fourneau, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, núms. de julio, agosto, octubre y noviembre 1910.

Aminación de la clorhidrina.—Como las cantidades que se prepararon eran relativamente grandes para hacer la condensación en tubos, a no ser empleando muchos, se efectuó fácilmente en un proyectil de Artillería de 75 mm. de diámetro, al que se le había quitado el casquete de cobre y el aro superior, llevando, donde estaba éste, una pieza de acero que ajusta a tuerca. Este proyectil, así modificado, nos fué proporcionado amablemente por el capitán de Sanidad Sr. González, que lo usa en su laboratorio para fines análogos.

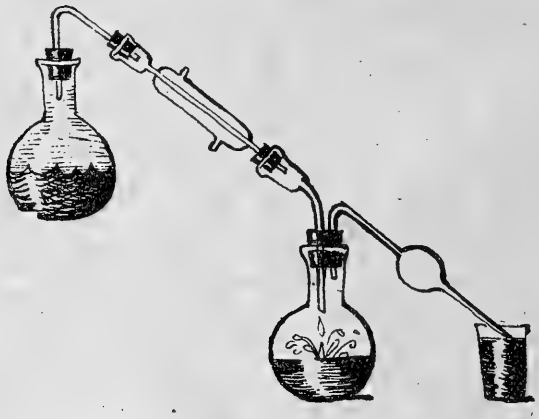
Se introducen en el proyectil

62 gramos de la clorhidrina y
228 c. c. de disolución bencénica de dimetilamina al 21 %.

Se calienta, durante seis horas, en un baño de aceite a 120°-126°.

Después de frio, se abre, y la masa se filtra a la trompa para separar los cristales del clorhidrato de dimetil-amina, lavando éstos con benzol, así como también el interior del aparato, y uniéndolos al líquido filtrado.

Esta disolución bencénica, se concentra hasta que destile una tercera parte de su volumen, empleando esta disposición.



A la disolución bencénica concentrada y colocada en una ampolla, se le agrega agua y ácido clorhídrico hasta reacción ácida, para formar el clorhidrato de la base muy soluble en agua.

Se separa la capa bencénica, y la disolución acuosa se lava con éter, para quitarle por completo el benzol y las impurezas, solubles en aquél.

La disolución acuosa se alcaliniza con disolución, muy concentrada, de sosa, y se trata con éter, repetidas veces, para disolver toda la amina.

El líquido etéreo se deseca con carbonato potásico; se elimina el éter, por destilación, al baño de María, y el residuo se rectifica en el vacío.

La amina pasa entre 55° y 57° a 15 mm.

Se obtuvieron 15 gramos.

Alcoholisis de la estovaína.—No teniendo suficiente cantidad de base con la obtenida sintéticamente, hicimos la alcoholisis de la estovaína comercial, con objeto de obtener mayor cantidad. Con este objeto se operó de la manera siguiente:

Diez gramos de estovaína se mezclan con 50 c. c. de alcohol (cantidad que no es suficiente para disolverla por completo) y se le hace pasar una corriente de ácido clorhídrico hasta saturación. Se calienta después a reflujo en baño de María durante seis horas; se separa el alcohol, por destilación, en baño de María, y el benzoato de etilo, por destilación, a presión reducida.

En el matraz queda una masa sólida, que se disuelve en la menor cantidad de agua.

Esta disolución acuosa se trata con éter, para separar el benzoato de etilo que no haya pasado al destilar. Separado el éter, se agrega disolución concentrada de sosa, hasta reacción alcalina, y luego éter para disolver la base libre. El agua se lava varias veces con éter.

Los líquidos etéreos se desecan con sulfato sódico: se separa el éter, y el residuo se rectifica en el vacío, recogiendo lo que pasa entre 55 y 57° a 15 mm.

El rendimiento de esta alcoholisis es muy pequeño. De 50 gramos de estovaína obtenía 5 gramos de base en cada alcoholisis. Si por este método se quiere obtener toda la base, como nosotros lo hicimos, hay que repetir el tratamiento con el residuo que está constituído por la base benzoilada de la estovaína que destila a más alta temperatura.

En unas seis veces se agotó prácticamente el rendimiento.

Como se ve, la alcoholisis de la estovaína por este método (de Haller), da rendimientos muy escasos, y para hacerla más rápidamente es posible que conviniera hacerla a presión.

Obtención de los cloruros de ácidos

Cloruro de acetilo.—No empleamos el cloruro para esterificar, sino el bromuro, que teníamos de la casa Kahlbaum.

Cloruro de propionilo.

Acido propiónico.....	5 gramos.
Cloruro de tionilo.....	10 —

Al ácido propionico, colocado en un matracito, se le va agregando,

poco a poco, el cloruro de tionilo. La reacción empieza por sí sola, y no hace falta calentar para iniciarla. Cuando no se nota reacción, se calienta el matraz para terminar ésta, y para desalojar el cloruro de tionilo excedente. Después se rectifica.

El cloruro de propionilo pasa a 75°.

En todos los cloruros de ácidos que hemos preparado se ha seguido el procedimiento que hemos descrito en la preparación del cloruro de propionilo. En todos la reacción ha marchado muy bien.

En algunos ha habido necesidad de iniciar la reacción calentando; en otros, no. Los rendimientos son en todos casi cuantitativos.

Cloruro de butirilo y cloruro de isovalerilo.--Utilizamos unos de la casa Kahlbaum.

Cloruro de enantilo.—Para la preparación de este cloruro, hemos obtenido primero el aldehido enántico, y por oxidación, el ácido correspondiente. A continuación describimos estas operaciones.

Aldehido enántico (1).—300 gramos de aceite de ricino se destilan en el vacío, hasta que no destilen más, a 200°, recogiendo en un matraz, enfriado con hielo, los líquidos que pasan, que contienen el enantol. Este líquido se redestila a la presión ordinaria, recogiendo lo que pasa a 155°, punto de ebullición del enantol.

Se obtuvieron 40 gramos de aldehido enántico.

Oxidación del aldehido enántico.—Se calienta al baño de María una mezcla de 40 gramos de bicromato potásico, 53,50 de ácido sulfúrico y 120 de agua, y se le agrega poco a poco 40 gramos de aldehido enántico. Conviene operar con refrigerante de refujo. Terminada la adición del enantol se sigue calentando la masa al baño de María para que la reacción termine.

Se pasa la masa a una ampolla de decantación; la capa inferior da por destilación ácido enántico. A la superior se le pasa corriente de vapor de agua sobrecalentado. De los líquidos que pasan se separa la capa superior, que se disuelve en éter y se deseca con cloruro cálcico. Se elimina el éter, y el residuo, ácido enántico impuro, se rectifica en el vacío.

Pasa a 18 mm. a 116°.

Se obtuvieron 15 gramos.

Cloruro de enantilo.

Acido enántico.....	8 gramos.
Cloruro de tionilo.....	25 —

P/e. 166°.

(1) F. Krafft. A. 10. 1877, p. 2034.

Cloruro de undecenilo.

Acido undecilénico (1).—Del producto obtenido de la destilación del aceite de ricino en el vacío, y del que se ha separado el enantol, recogiendo lo que pasa a 115° a la presión ordinaria, se obtiene el ácido undecilénico volviéndole a someter a la destilación en el vacío y recogiendo lo que pasa a 165° a 15 mm. de presión. Al enfriarse se solidifica el ácido undecilénico, que sale muy puro. P/f. 24,5°.

Se obtuvieron 25 gramos.

Cloruro de undecenilo.

Acido undecilénico.....	5 gramos.
Cloruro de tionilo.....	10 —

P/e. a 14 mm. 128°.

Cloruro de palmitilo.

Acido palmítico.....	5 gramos.
Cloruro de tionilo.....	10 —

P/e. a 15 mm. 192,5.

Cloruro de dietil-acético.

Acido dietil-acético.—Cinco gramos de ácido dietil-malónico Kahlbaum p/f 121, p/e 190, se calientan a 170°-180° hasta que deje de desprenderse anhidrido carbónico y la masa quede líquida por enfriamiento. Este producto que queda es el ácido dietil-acético.

Se obtuvieron 4 gramos.

Cloruro de dietil-acetilo.

Acido dietil-acético.....	4 gramos.
Cloruro de tionilo.....	8 —

P/e. 134°-136°.

Cloruro de piromucilo.

Obtención del furfurol (1).—Se mezcla en un matraz 200 gramos de salvado, 200 de ácido sulfúrico y 600 de agua. Se destilan hasta que pasen 600 c. c. de líquido, que se neutralizan con carbonato sódico: se le agrega 150 gramos de sal común y se destila de nuevo. Se recogen los 200 primeros c. c., que se saturan de sal común, y se le trata con éter. Por destilación de éste queda el furfurol, que se purifica por destilación.

Se obtuvieron 5 gramos.

Esta operación tiene el inconveniente que el matraz con mucha fre-

---

(1) B. 10, 3035; 11, 1419; 19, 2224, 2228; 27, 3123; 29, 2232.

(2) Emil Fischer: *Guide de preparations organiques.*

cuencia se rompe y en él queda una masa sólida, por lo cual cuesta gran trabajo el limpiarlo; a causa de esto, en el laboratorio, donde eran necesarias mayores cantidades para otras operaciones, adoptaron el siguiente procedimiento: En vez de calentar el matraz directamente, se hace pasar a través de la mezcla vapor de agua sobrecalentado. Operando así, y aumentando en un tercio la cantidad de ácido sulfúrico, conseguimos aumentar considerablemente los rendimientos, eliminando además por completo el riesgo de rotura del matraz. Empleando las mismas cantidades de salvado que por el procedimiento de Fischer, obtuvimos un aumento de más de un tercio. Además, aun empleando mayor cantidad de ácido sulfúrico, no se produce carbonización ni desprendimiento de ácido sulfuroso.

Oxidación del furfurol (1).—En 800 c. c. de agua se disuelven 20 gramos de furfurol y 60 gramos de potasa. Sobre esta disolución, agitando continuamente, se vierte poco a poco 900 gramos de una disolución de permanganato potásico al 3 por 100. Como a la temperatura a que debe operarse no debe ser superior a 10°, al mismo tiempo que se va agregando la disolución de permanganato, se añaden trozos de hielo.

Cuando la oxidación ha terminado se filtra para separar el hidrato manganoso, y las aguas filtradas se evaporan en una cápsula, primero a fuego directo, y después a baño de María hasta sequedad. Se cristaliza en alcohol.

Cloruro de piromucilo.

Acido piromúcico.....	3 gramos.
Cloruro de tionilo.....	9 —

P/e. 173°.

Cloruro de exahidro-benzoilo.

Acido exahidro-benzoico.....	2 gramos.
Cloruro de tionilo.....	5 —

P/e. 179°.

Cloruro de fenil-acetilo.

Acido fenil-acético (2).—En un matraz con refrigerante de reflujo se colocan 60 gramos de cianuro potásico disuelto en 55 gramos de agua. Por el refrigerante se agrega poco a poco una mezcla de 100 gramos de cloruro de bencilo y 100 de alcohol. Se calienta tres horas a baño de María. La disolución alcohólica se separa y se destila, recogiendo lo que pasa

(1) Volhard, A. 261. Chavanne. C. r. 133, 167. C. r. 134, 1439. Freumdler. Bl. 317, 609. Astor. Soc. 79, 516.

(2) B. 14, 1645.

hasta 236°. Esta porción se coloca en un matraz con refrigerante de reflujo con 45 gramos de potasa disueltos en 25 gramos de agua, y se calienta a baño de arena hasta que no se desprenda amoníaco (seis horas). Se destila el alcohol eliminando las últimas porciones en una cápsula a baño de María.

El residuo de la separación del alcohol se disuelve en agua, se filtra, y en el líquido filtrado se precipita el ácido fenil-acético con ácido clorhídrico.

Cloruro de fenil-acetilo.

Acido fenil-acético	5 gramos.
Cloruro de tionilo	10 —

P/e. a 12 mm. 96°.

Cloruro de naftoilo.

Naftilamina.—

Nitro-naftalina	17 gramos.
Hierro	14 —
Acido acético a 30 %	20 —
Alcohol, Agua	Cantidad suficiente para humedecer la masa.

En un matraz de 500 c. c. se coloca la nitro-naftalina, el hierro, el agua y el alcohol. Después se agrega por pequeñas porciones el ácido acético, no añadiendo nueva cantidad hasta que disminuya la reacción, que empieza por sí sola y es muy violenta. Terminada la adición del ácido acético, y cuando la reacción es muy poca, se calienta el matraz a baño de María hasta que la mezcla tome un color rojizo del óxido férrico. Llegado este momento se añade 50 o 60 c. c. de potasa al 50 por 100, y se arrastra por vapor de agua sobrecalentado. La naftilamina cristaliza por enfriamiento del líquido destilado y se separa por filtración.

Nafto-nitrilo.—Preparación del diazoico de la naftalina:

Dos moléculas de ácido clorhídrico.

Una molécula de naftilamina.

Una molécula de nitrito sódico.

Cincuenta gramos de naftilamina se colocan en un vaso con 200 c. c. de agua; se agregan 110 gramos de ácido clorhídrico concentrado (38 gramos de ClH). Se rodea el vaso por una mezcla frigorífica formada por hielo y sal, y se agita continuamente con auxilio de la turbina. En estas condiciones se agrega 32 gramos de nitrito sódico disuelto en la menor cantidad de agua; se va echando poco a poco, cuidando de que no se desprenda ácido nitroso y que no se eleve la temperatura.

Queda un líquido amarillo-obscuro y transparente.

El diazoico así formado y frío, se agrega a la disolución siguiente calentada a baño de María:

Sulfato de cobre	66 gramos.
Agua	410 —
Cianuro potásico	75 —

Se produce gran reacción con abundante desprendimiento de gases; terminada la adición del diazoico, y cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, se calienta varias horas a baño de María.

El nitrilo se separa arrastrándolo por vapor de agua sobrecalentado. El arrastre es muy lento, y la operación requiere varias horas.

Por enfriamiento de los líquidos destilados, cristaliza el nitrilo que se separa por filtración. De este modo se obtiene ya bastante puro (funde a 39°) y puede emplearse directamente para la obtención del ácido. (P/f. 37°.)

Se obtuvieron 12 gramos.

Saponificación del nitrilo con sosa (1).

Nafto-nitrilo	12 gramos.
Hidrato sódico	7,5 —
Alcohol de 90 por 100	55 c. c.

Esta fórmula se hizo en dos tubos, que se cerraron y calentaron en el horno Gattermann cuatro horas a 160°.

Después de frío se abrió el tubo y se echó agua para disolver la sal sódica del ácido naftoico. De esta disolución, después de filtrada, se precipitó el ácido naftoico por adición de ácido clorhídrico. De los líquidos filtrados extrae aún el éter una pequeña cantidad de ácido que queda como residuo por evaporación del disolvente.

Se obtuvieron 11 gramos.

Cloruro de naftoilo.

Acido naftoico	5 gramos.
Cloruro de tionilo	10 —

Punto ebullición a 15 mm. 155°-156°.

---

(1) B. 20, 242; 21, R. 834. Eng. Bamberge y M. Philips.

Preparación y análisis de los distintos ésteres obtenidos a partir de la dimetil-amino-dimetil-etil-carbinol y los cloruros de ácido descritos anteriormente.

Derivado del ácido acético.—El bromhidrato se obtiene bien cristalizado al hacer reaccionar el bromuro de acetilo sobre la base de la estovaina disueltos en benzol, agregando después éter anhidro. Hemos preparado también el clorhidrato, que es más higroscópico que el bromhidrato. Es muy soluble en agua y alcohol.

Derivado del ácido propiónico.—Cristaliza fácilmente. Es higroscópico. Muy soluble en agua y alcohol.

Determinación del cloro (Volhard).—0,1274 grs. de subs. gastan 5,765 dis. c. c. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{10}H_{22}O_2NCl$	15,868
Encontrado	15,838

No cristaliza el cloroaurato.

Derivado del ácido butírico.—El clorhidrato cristaliza fácilmente en laminillas, muy solubles en agua y alcohol.

Determinación del cloro.—0,2030 grs. de subs. gastan 8,654 c. c. dis. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{11}H_{24}O_2NCl$	14,947
Encontrado	14,926

Cloroaurato.—Lo da fácilmente y se obtiene muy bien cristalizado en agua. P/f. 61°-62°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1842
Pérdida de peso	0,0006 (3 horas a la estufa vapor.)
Peso del oro	0,0678
Oro calc. por 100 para el compuesto normal	37,13
Encontrado	36,92

Derivado del ácido isovaleriánico.—El clorhidrato cristaliza en el benzol en unas laminillas, muy solubles en agua y alcohol. Es muy higroscópico.

Cloroaurato.—Cristaliza en agua y alcohol en unas agujas que funden a 77°-78°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1882
Pérdida de peso	0,0006
Peso del oro	0,0673
Oro calc. por 100 para el compuesto normal.	36,18
Encontrado	35,86

Derivado del ácido enántico.—Cristaliza en el benzol en unas agujitas que se apelmazan al filtrarlas, formando una masa dura. Es tan higroscópico, que cualquier indicio de agua le impide cristalizar. Para que cristalice, a pesar de usar benzol muy seco, hay que agregar varias veces éter anhidro. Es soluble en agua, dando una solución que produce espuma al agitarse. Soluble en alcohol.

Cristaliza disolviéndolo en benzol caliente y agregando éter anhidro.

Determinación del cloro.—0,1312 de subs. gastan 4,6378 c.-c. de dis. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{14}H_{30}O_2NCl$	12,643
Encontrado	12,652

No hemos conseguido obtener cristalizado el cloroaurato ni el cloroplatinato.

Derivado del ácido undecilénico.—Cristaliza en láminas de aspecto y consistencia de cera. Es muy higroscópico, poco soluble en agua, dando una solución que produce espuma al agitarse, que tarda algún tiempo en desaparecer.

Determinación del cloro.—El análisis del cloro no puede determinarse por el procedimiento de Volhard, pues después de agregar el nitrato de plata, la solución va tomando un color violáceo que impide ver el límite, por lo que se hizo por gravimetría.

0,2454 grs. de subs. dan 0,1038 de cloruro argéntico.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{18}H_{36}O_2NCl$	10,633
Encontrado	10,431

No se ha conseguido obtener cristalizado el cloroaurato ni el cloroplatinato.

Derivado del ácido palmítico.—Como el anterior, cristaliza en láminas con aspecto y consistencia de cera, que se apelmazan al filtrarse,

hasta tal punto, que impide pasar el éter a través de su masa, por lo que hay que recogerlo sobre plato. De este modo se obtiene formando un polvo blanco muy suelto. No es apenas higroscópico. Es muy poco soluble en agua, y sus soluciones tienen aspecto jabonoso. P/f. 61°-62°.

Determinación del cloro.—0,1634 grs. de subs. gastan 3,9 c. c. dis. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{23}H_{43}O_2NCl$	8,754
Encontrado	8,460

Cloroaurato.—P/f. 58°-59°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1882
Pérdida de peso	0,0006
Peso del oro	0,0521
Oro calculado por 100 para el compuesto normal	28,20
Encontrado	27,80

Derivado del ácido dietil-acético.—Se obtiene cristalizado en el benzol. Es soluble en agua y alcohol. Es higroscópico.

Cloroaurato.—P/f. 100°-101°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1618
Pérdida de peso	0,0020
Peso del oro	0,0567
Oro calculado por 100 para el compuesto normal	35,27
Encontrado	35,04

Derivado del ácido exahidro-benzoico.—Es muy higroscópico. Sus cristales tardan mucho tiempo en endurecerse. Es soluble en agua y alcohol.

Determinación del cloro.—0,1230 grs. de subs. gastan 4,514 c. c. dis. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{14}H_{28}O_2NCl$	12,792
Encontrado	12,845

Cloroaurato.—P/f. 87°-88°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1656
Pérdida de peso	Se descompuso.
Peso del oro	0,0571
Oro calculado por 100 para el compuesto normal	34,53
Encontrado	34,44

Derivado del ácido fenil-acético.—Se obtiene cristalizado en el benzol. Es higroscópico. Soluble en agua y alcohol.

Determinación del cloro.—Se hizo por gravimetría, desecando la substancia en el vacío a 50°.

0,1295 grs. de subs. dan 0,0659 grs. de cloruro argéntico.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{15} H_{24} O_2 NCl$	12,434
Encontrado	12,432

No cristaliza el cloroaurato ni el cloroplatinato.

Derivado del ácido piromúcico.—El clorhidrato se cristalizó de agua. Es soluble en unas 24 partes de agua fría y en 4 de agua caliente. P/f. 188°.

Determinación del cloro.—0,1625 grs. de subs. gastan 6,288 c. c. de dis. 1/10 N. de nitrato de plata.

Cloruro calculado por 100 para la fórmula $C_{12} H_{20} O_3 NCl$	13,523
Cloro encontrado	13,736

Cloroaurato.—P/f. 101°-102°.

Determinación del oro.

Peso a analizar	0,1628
Pérdida de peso	0,0002
Peso del oro	0,0557
Oro calculado por 100 para el compuesto normal	34,62
Encontrado	34,25

Derivado del ácido naftoico.—Cristaliza disolviendo en benzol caliente y agregando después gasolina. Es poco higroscópico. Soluble en agua y alcohol. P/f. 175°-176° (no muy claro).

Determinación del cloro.—0,1995 grs. de subs. dan 0,0913 de cloruro argéntico.

Cloro calculado por 100 para la fórmula $C_{18}H_{24}O_2NCl$	11,041
Encontrado	11,458

Cloroaurato.—P/f. 109°-110°.

Derivado del ácido tálico.—Los cristales son blandos y no se consigue separar por filtración. Para separar el éster, nosotros lo hemos separado del benzol por decantación, lavando varias veces con éter y disolviéndole en agua. Por evaporación de ésta, queda un residuo siruposo, con el que se hicieron los ensayos fisiológicos.

Cloroaurato.—P/f. 154°-155°. Hay que disolver el éster en agua y alcohol, acidular con ácido clorhídrico, calentar y después añadir el cloruro de oro para obtenerlo bien cristalizado. Se ha cristalizado en agua y alcohol y secado a la estufa de vacío a 50°, no perdiendo de peso. A pesar de haber operado en estas condiciones, los varios análisis que se han hecho no han sido buenos, ni concuerdan con ninguno de los cálculos que se han hecho, como se ve a continuación:

Oro calculado para 2 mol. de cloruro de oro	36,78
— — 1 — —	25,26
— — 2 — — con pérdida de 2 de ácido clorhídrico	39,51
Oro calculado para 1 mol. de cloruro de oro con pérdida de 1 mol. de ácido clorhídrico	26,91
Oro encontrado	32,75
Oro encontrado	32,45

Estas diferencias no pueden atribuirse ni a agua ni a alcohol de cristalización, pues no perdió de peso ni a 100°, ni a la estufa de vacío a 70°.

Estudio farmacológico del poder anestésico.—Estudio acerca de las propiedades anestésicas de los cuerpos obtenidos

Un estudio completo acerca del poder anestésico de un producto nuevo con miras a su aplicación práctica exige, en primer término, una determinación y análisis de sus propiedades tóxicas; mas como el objeto de nuestro trabajo era el averiguar la influencia que los radicales ácidos pudieran ejercer sobre el poder anestésico de la base de la estovaína, hemos prescindido expresamente de averiguar el poder tóxico de cada uno de los

compuestos por nosotros obtenidos, reservándonos el ocuparnos en otra ocasión de este particular. En cuanto al examen de las propiedades específicamente anestésicas puede comprender diversas particularidades, a saber: determinación de la acción anestesiante sobre las terminaciones nerviosas sensibles, sobre la excitabilidad nerviosa y sobre la conductibilidad del nervio.

La determinación del poder anestesiante sobre las terminaciones nerviosas sensibles puede hacerse en muy diversas formas. Primeramente se puede pincelar una mucosa o un epitelio, que por sus condiciones permita la fácil penetración de la substancia a examinar, y observar, en primer término, si el producto tiene efectivamente alguna acción anestésica, y luego, si la hay, qué relación existe entre la concentración y el tiempo que tarda en mostrar sus efectos, comparándola con los de una substancia de poder anestésico conocido. Otro procedimiento utilizable, propuesto por Scleich, consiste en inyectar debajo de la epidermis unas gotas del cuerpo a examinar disuelto en una solución fisiológica de cloruro sódico; esperar a que se produzca la anestesia, relacionándolo, como anteriormente, con el comportamiento de otro cuerpo conocido.

Ambos procedimientos son susceptibles de mayor afinamiento si en vez de limitarse a determinar el momento de absoluta insensibilidad se va observando, por medio de un estesiómetro, qué curva sigue la marcha de la anestesiación. De todas maneras, estos procedimientos tienen un vicio de origen, consistente en que el sujeto de experimentación es el hombre y los resultados van envueltos de una falta de objetividad, a la que se acumulan los errores procedentes de acostumbramiento, sugestibilidad, variaciones individuales, sólo combatibles haciendo tal cantidad de experimentos y con tantos sujetos diferentes que los resultados adquirieran un valor estadístico, lo cual, en la mayoría de los casos, es de difícil, si no imposible, realización.

Hay, sin embargo, manera de averiguar cuantitativamente, y con una exactitud completa, el grado de acción anestesiante de un cuerpo dado sobre las terminaciones nerviosas sensibles. Es ésta la de determinar las variaciones que sufre el antro de excitación de un reflejo y el momento en que la excitabilidad desaparece bajo la acción de un anestésico. Sabido es que si se pincha, mejor aún, se excita eléctricamente, la piel de las extremidades de una rana, ésta reacciona contrayéndola. Si se suprime la acción inhibidora y en cierto grado modificativa del cerebro, decapitando el animal, se obtiene un preparado de una gran sensibilidad y que además reacciona cuantitativamente, en forma tal que para una intensidad determinada de la excitación el antro de reacción es constante. Pues bien: si

con un preparado semejante se estudian las variaciones que el antro de excitación sufre y el tiempo necesario para la abolición total de los reflejos, tendremos la posibilidad de efectuar con precisión las medidas antes mencionadas (1).

Este método permite, por lo tanto, medir con exactitud la acción anestésica de un cuerpo sobre las terminaciones nerviosas sensibles; pero, a pesar de ello, no es éste el procedimiento más adecuado para valorar comparativamente un anestésico por las siguientes razones: La terminación nerviosa, tanto la motora como la sensible, pero principalmente esta última, es de una gran susceptibilidad, y no tolera fácilmente sin vulnerarse la acción prolongada y repetida de substancias rara vez totalmente inocuas; además se fatiga rápidamente, introduciéndose así un nuevo factor que altera los resultados y hace más difícil una interpretación irreprochable. Conviene, por lo tanto, emplear un método exento de estos inconvenientes, y para ello tenemos que recurrir al estudio de la acción anestésica sobre la irritabilidad o la conductibilidad del nervio. Conviene advertir que estas dos propiedades del nervio no son identificables, pues puede desaparecer la una independiente de la otra. Es este un hecho conocido ya hace mucho tiempo, y sobre el cual insistimos por la importancia que su conocimiento tiene para la selección del procedimiento más adecuado a nuestros fines. Duchenne de Boulogne demostró en ciertos casos de intoxicación con el plomo que se puede observar, en ocasiones, inexcitabilidad de un nervio, sin que por ello deje de transmitir los impulsos del sistema nervioso central. Un fenómeno similar se observa en los nervios comprimidos, según puso de manifiesto Shiff, demostrando que mientras la excitación por encima de la zona lesionada sigue produciendo los efectos normales, no sucede lo mismo si se excita por debajo de dicha zona. A la inversa puede, en condiciones determinadas, desaparecer la conductibilidad sin que esté disminuída la excitabilidad. Por ejemplo, el alcohol y el éter, al actuar sobre el nervio, convierten la zona sobre que obran en inexcitable, no obstante lo cual sigue conduciendo los impulsos que parten de otra región estimulada, y que no ha estado sometida a la acción de alguna de estas substancias. En cambio, el anhidrido carbónico suprime la conductibilidad y deja intacta la excitabilidad.

Para valorar los efectos anestésicos de un producto es más conveniente

---

(1) Claro que lo mismo que con una rana puede hacerse el experimento con un conejo o cualquier otro mamífero; pero se complicaría enormemente la técnica sin que (se sabe experimentalmente) se obtuviera alguna ventaja práctica.

te examinar, en primer término, qué efectos tiene éste sobre la conductibilidad por las siguientes razones: primero, en sus aplicaciones prácticas se atiende principalmente a la intensidad con que sobre dicha propiedad del nervio obra un anestésico; sencillamente, porque una vez abolida la conductibilidad no importa la acción excitante que se provoque en situación distal del nervio anestesiado; es decir, hacia la periferia; y segundo, porque el probar los efectos que un anestésico ejerce sobre la excitabilidad supone el empleo de un excitante mecánico difícilmente regulable y, por lo tanto, impropio, de no exponerse a las complicaciones que el empleo de la corriente eléctrica, actuando sobre la zona que está en contacto con el cuerpo en estudio, acarrea.

Por todas estas razones, hemos juzgado de mayor interés y valor el atender al comportamiento de la conductibilidad nerviosa bajo la acción

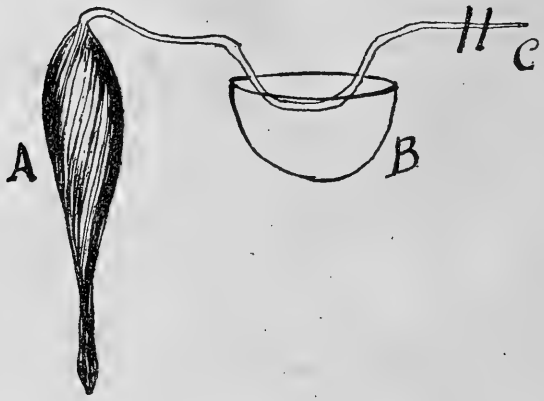


Fig. 1

de nuestros presuntos anestésicos, tanto más cuanto que disponemos de un método de gran precisión y de una relativa sencillez técnica, cual es el que pasamos a describir. Previamente haremos una salvedad para precaver cualquier objeción posible. Es verdad que, según veremos, hemos utilizado en nuestras valoraciones la medida del poder anestésico sobre la conductibilidad de un nervio motor, siendo así que en la práctica se buscan efectos anestésicos sobre nervios sensitivos; pero es de advertir que no existe diferencia en el comportamiento de los nervios sensitivos y motores con respecto a los anestésicos más que en el orden cuantitativo, y siempre en forma tal que es más fácil producir la insensibilidad y trastorno de conducción en un nervio sensitivo que en un motor, de modo

que por este hecho los resultados tienen aún un valor más efectivo y seguro.

Consiste el método por nosotros empleado en inmergir un trozo de nervio de un preparado neuromuscular en un pequeño dedalito y excitar el nervio, proxi nal de la zona inmergida, por medio de una corriente eléctrica, observando en qué momento se aprecia una disminución en la respuesta a la excitación, y cuándo desaparece por completo la reacción. El adjunto esquema de la figura núm. 1 indica la forma en que se efectúa la inmersión y la excitación. A es el músculo; B es el depósito que contiene la solución cuyos efectos se desea conocer, y C es la parte del nervio que se excita. A fin de apreciar con mayor exactitud en qué momento empieza a producirse una acción sobre el nervio, hemos registrado gráficamente las contracciones del músculo. Como excitante hemos utilizado los choques de un aparato de inducción de Kronecker, empleando siempre

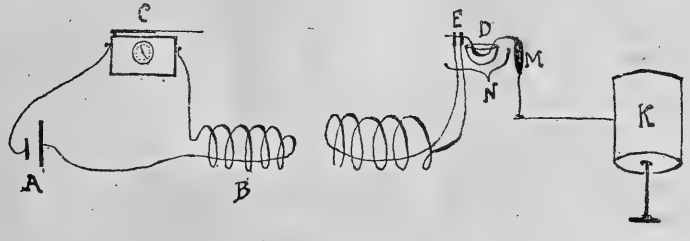


Fig. 2

una distancia tal del carrete, que se producían contracciones máximas de apertura, pero sin que la intensidad fuera suficiente para obtener contracciones de cierre.

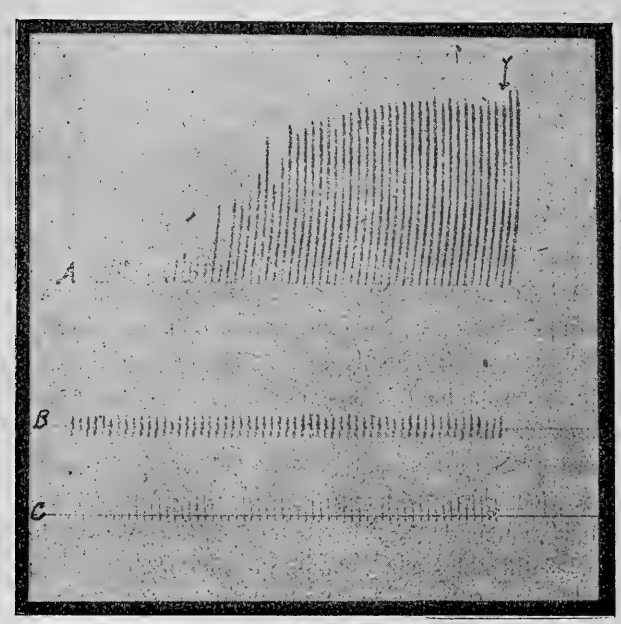
Al principio excitábamos abriendo y cerrando el circuito a mano, con lo cual la sucesión de las excitaciones no era perfectamente regular; mas pronto buscamos el medio de hacer que los cierres se produjeran automáticamente y con regularidad, valiéndonos de un cronógrafo que cada minuto cerraba el circuito correspondiente. Los músculos fueron colocados en todos los experimentos en una cámara húmeda, a fin de evitar la desecación y mantener los preparados en las mejores condiciones de vitalidad. Al comienzo empleamos electrodos corrientes, más adelante hemos usado electrodos impolarizables, aunque la experiencia nos ha mostrado que los primeros son igualmente utilizables, sin duda porque la duración de los choques de inducción cs tan corta, que no se llegan a producir fenómenos de polarización.

El esquema de la figura 2, simplificado, pues no se incluye el montaje

de la señal del tiempo ni de las excitaciones, da una idea del artificio por nosotros empleado. A son los acumuladores, B el aparato de inducción, C el cronógrafo encargado de cerrar cada minuto el circuito, D el depósito que contiene la substancia en examen, E los electrodos, M el músculo gemelo de la rana sujeto a una palanca-miográfica para inscribir sus contracciones, N el nervio, K el cilindro registrador.

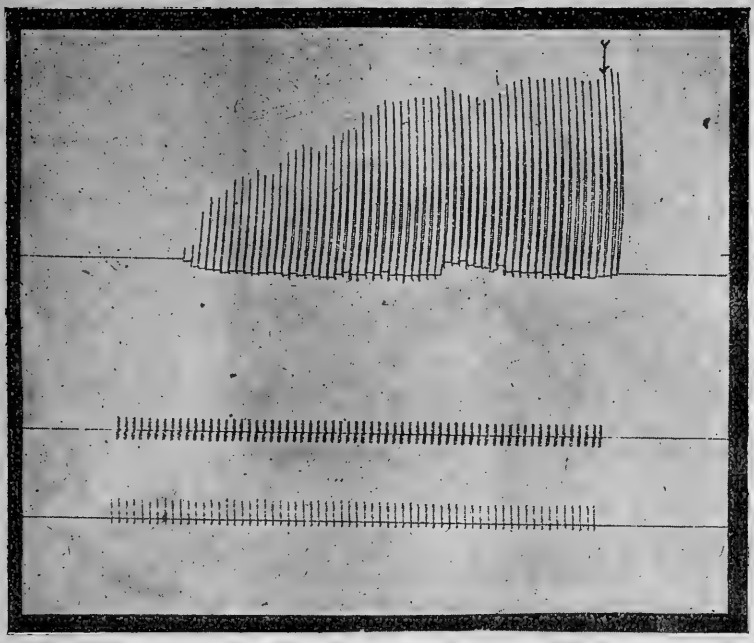
En cuanto al preparado, nos hemos valido del gemelo de la rana con su correspondiente nervio. Su preparación se resume a las siguientes operaciones: Decapitación de la rana; destrucción de la medula; devisceración; despellejamiento del animal; limpieza de la cavidad abdominal; ligadura y sección de los plexos lumbo-sacros; disecación hasta el muslo; preparación del ciático hasta la región poplítea; sección en masa de la musculatura del muslo; corte del fémur; incisión en el tendón de Aquiles por debajo del hueso sesamoide correspondiente; preparación del gemelo hasta la articulación de la rodilla; corte a través de dicha articulación, con o cual se ha obtenido el preparado.

Las soluciones empleadas en todos los casos son $^1/_{10}$ N. Las reproducciones de las gráficas hechas con papel fotográfico, están invertidas, y, por lo tanto, hay que leerlas de derecha a izquierda.



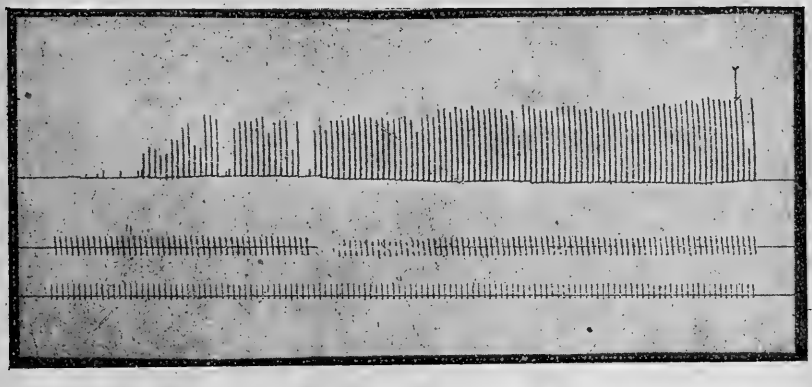
DERIVADO DEL ÁCIDO ACÉTICO

A, contracción muscular.
B, señal eléctrica.
C, cronógrafo: tiempo en minutos.
↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 23°.
Anestesia total a los 42'.



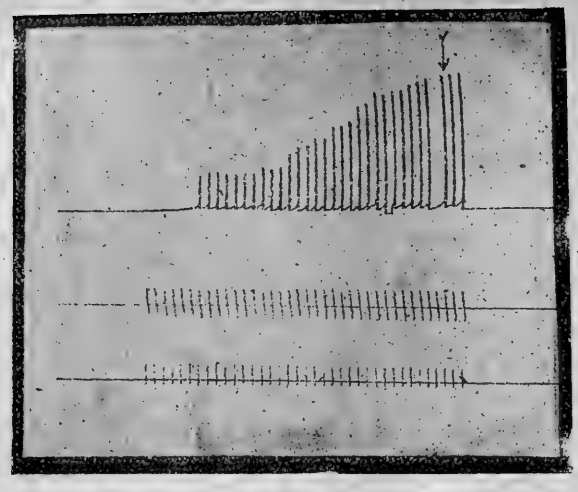
DERIVADO DEL ÁCIDO PROPIÓNICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 24′.
Anestesia total a los 57′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



DERIVADO DEL ÁCIDO BUTÍRICO

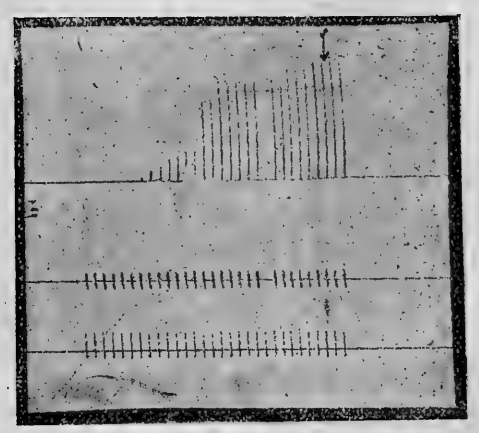
↓ Se coloca la substancia.
Anestesia total a la hora 47′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



DERIVADO DEL ÁCIDO ISOVALERIÁNICO

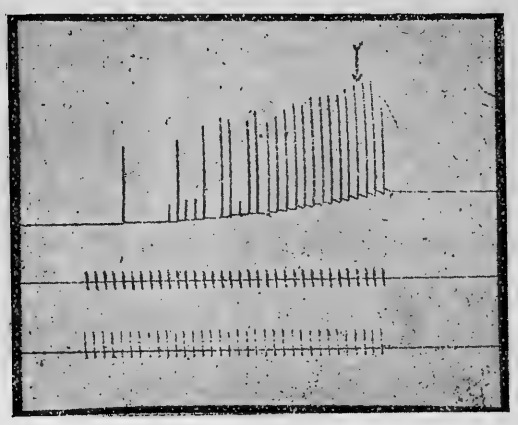
↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 10′.
Anestesia total a los 30′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.

LOS DOS GEMELOS DE UNA MISMA RANA



DERIVADO DEL ÁCIDO ENANTÍLICO

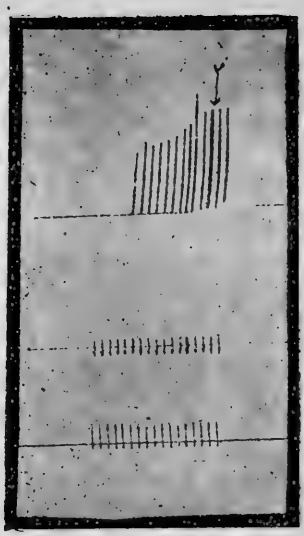
↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 6′.
Anestesia total a los 23′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



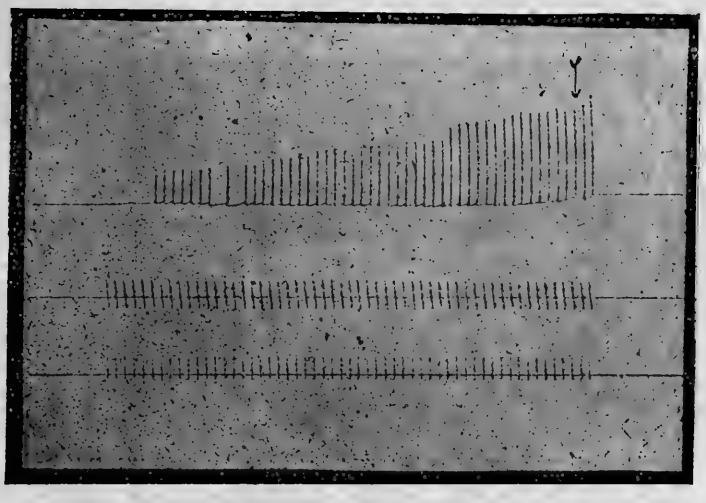
ESTOVAÍNA

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 7′.
Anestesia total a los 22′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.

DERIVADO DEL ÁCIDO UNDECILÉNICO

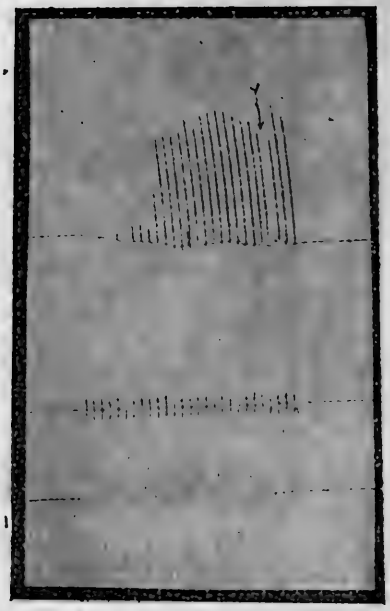


↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 4'.
Anestesia total a los 11'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



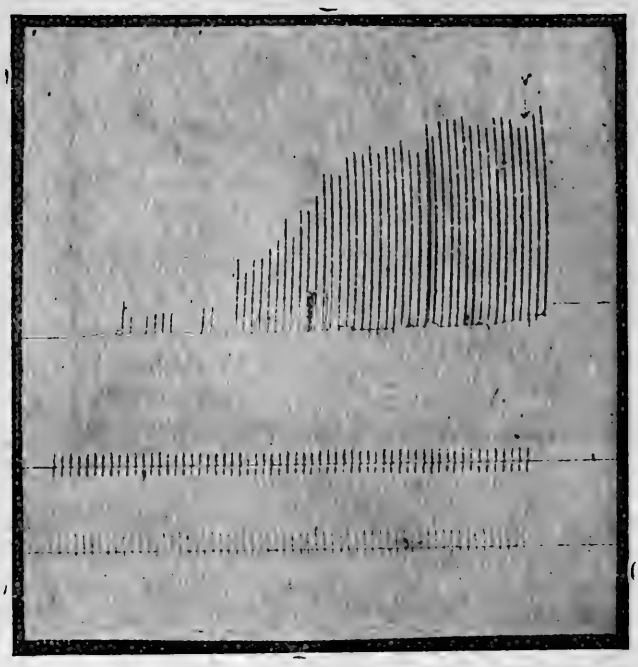
DERIVADO DEL ÁCIDO PALMÍTICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 15'.
Anestesia total a los 50'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



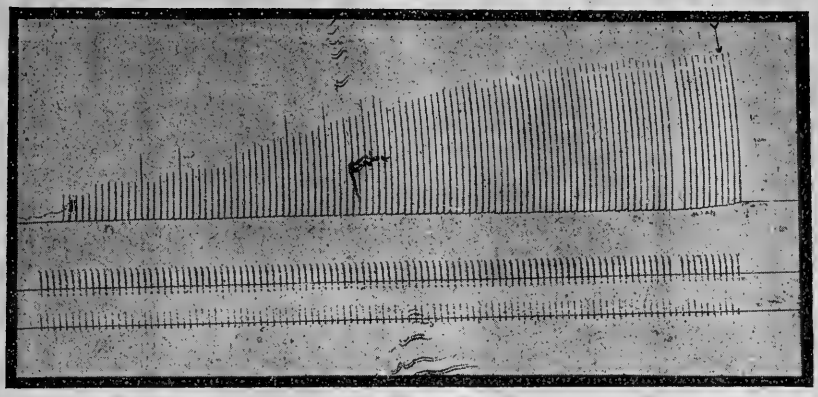
DERIVADO DEL ÁCIDO DIETIL-ACÉTICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 16′.
Anestesia total a los 23′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



DERIVADO DEL ÁCIDO DIETIL-ACÉTICO

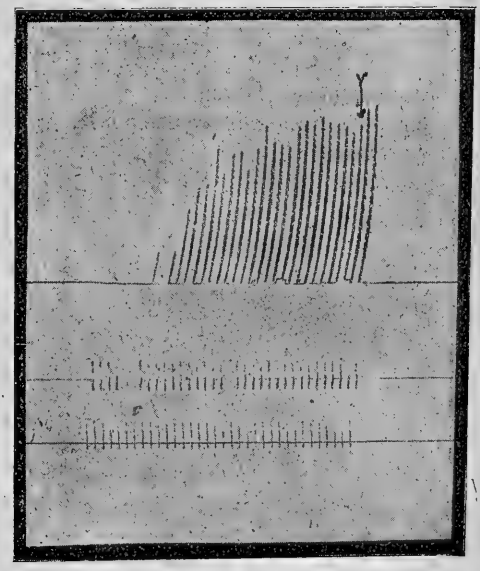
↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 15′
Anestesia total a los 52′.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



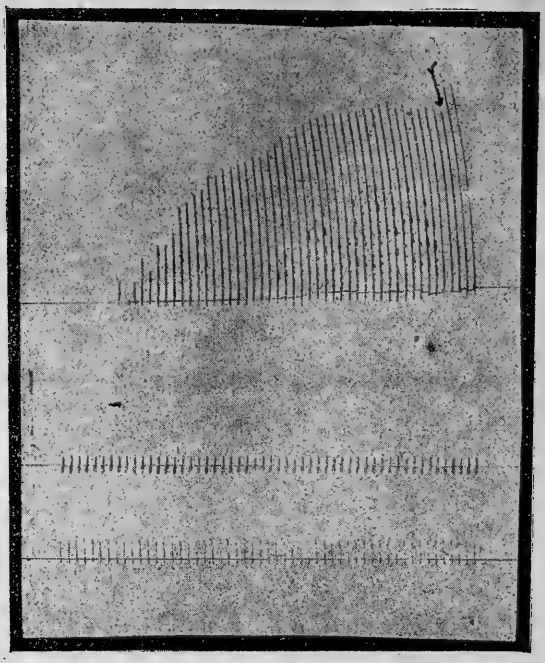
DERIVADO DEL ÁCIDO DIETIL-ACÉTICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 41'.
Anestesia total a la hora y 43'.

DERIVADO DEL ÁCIDO EXAHIDRO-BENZOICO



↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 10'.
Anestesia total a los 25'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



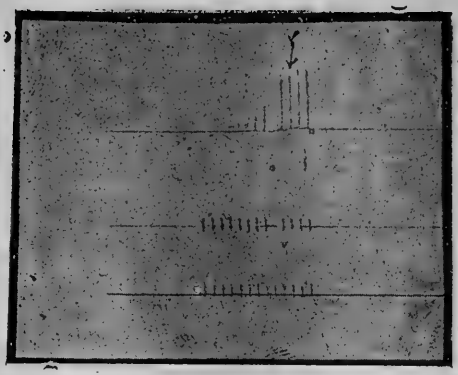
DERIVADO DEL ÁCIDO PIROMÚCICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 15'.
Anestesia total a los 48'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.

LOS DOS GÉMELOS DE UNA MISMA RANA

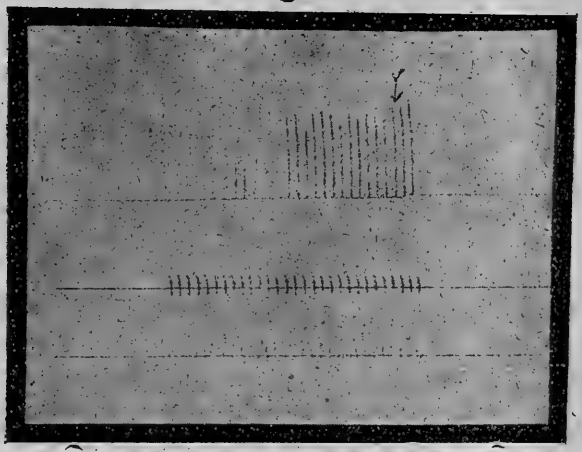
DERIVADO DEL ÁCIDO FENIL-ACÉTICO

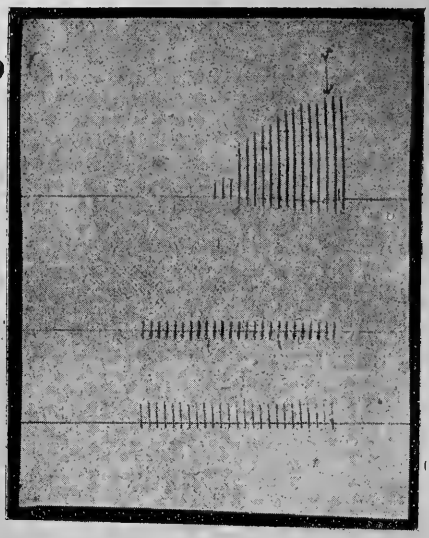
↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 3'.
Anestesia total a los 7'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.



ESTOVAÍNA

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 13'.
Anestesia total a los 20'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.





DERIVADO DEL ÁCIDO TÁLICO

↓ Se coloca la substancia.
Se inicia claramente la anestesia a los 8'.
Anestesia total a los 16'.
Cronógrafo: tiempo en minutos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.° Se han introducido algunas modificaciones, que mejoran el rendimiento en la obtención del furfurol.

2.° Se ha descrito minuciosamente y se han hecho pequeñas modificaciones de técnica en los preparados de algunas substancias que no están detalladas en la bibliografía (disolución bencénica de dimetil-amina, diazoico de la naftilamina, obtención del nitrilo, etc.).

3.° Se han obtenido y analizado los siguientes cuerpos, no descritos hasta ahora: los clorhidratos de los ésteres del dimetil-amina-dimetil-etil-carbinol, con los ácidos propiónico, butírico, enántico, undecilénico, palmítico, exahidro-benzoico, piromúcico, fenil-acético, naftoico y tálico.

4.° Se han preparado y analizado los cloraurato de los ésteres, que van indicados en la parte experimental.

5.° Se ha ensayado la acción anestésica sobre la conductibilidad del nervio ciático de la rana, de los clorhidratos de los ésteres indicados en la conclusión núm. 3, y la de los ya descritos de los ácidos acético, valeriánico y dietil-acético.

6.° Se ha comprobado experimentalmente nuestra hipótesis que atribuye el poder anestésico, más que al carácter químico del radical ácido, al peso molecular.

Determinación astronómica de las coordenadas geográficas de un lugar por medio de la plomada

por

Honorato Castro Bonel

Para resolver el problema de fijar las coordenadas geográficas de un lugar partiendo de observaciones astronómicas, se pueden seguir métodos muy variados que podríamos clasificar en dos grandes grupos: métodos que tienen como fundamento la medida de las alturas que alcanzan en el lugar considerado estrellas conocidas, y métodos que se fundan en la medida de los acimutes de aquellas mismas estrellas.

¿Y por cuál de los procedimientos hemos de decidirnos? ¿Dónde encontraremos una mayor rapidez de cálculo o facilidad en la observación? Las dificultades de cálculo no pueden inclinarnos hacia uno u otro procedimiento, porque en ambos se trata de resolver triángulos esféricos, entre cuyos elementos se encuentran tanto los acimutes como las alturas. Y sin embargo, a pesar de que las dificultades de cálculo no inclinen nuestro ánimo en favor de ninguno de los métodos, son más frecuentemente, y casi podríamos decir exclusivamente, utilizados aquellos métodos en que se parte de la medida de alturas. La razón de esta preferencia estriba precisamente en la mayor facilidad con que se mide una altura, toda vez que la situación del elemento de partida, el horizonte, puede fijarse fácilmente por medio del nivel. En cambio, no es tan sencillo fijar la situación del meridiano, origen de los acimutes, que exige una previa determinación.

Y no cabe dudar que, de no existir esta gran dificultad que da preferencia a los métodos de alturas, sería preferible medir acimutes, porque no saliendo el rayo luminoso del plano vertical (supuesta la Tierra esférica), no es preciso corregir el acimut medido del error de refracción que siempre, siempre, afectará a las alturas, fuera del caso especialísimo de que alcancen su valor máximo de 90°.

Y si fuese posible resolver el problema de fijar la posición de un punto

sobre la esfera terrestre midiendo, no acimutes absolutos, sino acimutes relativos o, lo que es lo mismo, diferencias de acimut de estrellas conocidas, está claro que (en igualdad de las demás circunstancias que intervienen en el problema, dificultades de cálculo, por ejemplo), habría desaparecido la razón de preferencia de los métodos de alturas, toda vez que, para medir diferencias de acimut, no se hace preciso conocer la posición del meridiano del lugar.

Y he aquí el punto de que vamos a tratar en la presente nota.

Cómo puede resolverse el problema de fijar la posición geográfica de un lugar mediante la determinación de diferencias de acimut de estrellas conocidas.

Supongamos que desde un punto C de la superficie terrestre, observamos dos estrellas A y A′, y medimos, por cualquier procedimiento, la diferencia de sus acimutes, o sea, el ángulo que forman los planos verticales correspondientes a cada una de las estrellas. Es evidente, que ese punto C no será el único desde el cual se observen las dos estrellas A y A′ bajo la misma diferencia de acimut; existirá una serie o sucesión de puntos, un lugar geométrico de puntos que gozarán de la misma propiedad. Cada uno de los puntos de ese lugar, será el de intersección con la esfera terrestre de la arista de cada uno de los diedros formados por planos de círculo máximo que formen un ángulo igual a la diferencia de acimut considerada y que pasen uno por A y otro por A′.

Pero el lugar geométrico de esas aristas es una superficie cónica de segundo orden que tiene por vértice el centro de la esfera (punto de concurso de las verticales de todos los puntos C del lugar geométrico), y que, además, pasa por los puntos A y A′. Y como la intersección con la esfera de esa superficie cónica de segundo orden es una elipse esférica, resulta que el lugar geométrico de los puntos de la superficie terrestre (supuesta esférica), desde los cuales se ven dos estrellas A y A′ bajo la misma diferencia de acimut, será una elipse esférica que pasará por los puntos a y a' en que cortan a la superficie terrestre las rectas que unen las estrellas con el centro de la Tierra, o sea, por los puntos a y a' que tienen a las estrellas A y A′ en su cenit respectivo en el momento de la observación. Esta elipse esférica desempeña en este caso un papel análogo al que en Geometría plana desempeña el arco capaz de un ángulo dado.

Si, pues, observamos dos diferencias de acimut da y db entre dos pa-

rejas de estrellas A A′ y B B′, dispondremos de dos lugares geométricos de puntos, cada uno de los cuales contendrá al cenit del observador. El problema de fijar la posición de este punto quedará, por tanto, reducido a determinar los puntos comunes a esos lugares geométricos y a la discusión necesaria para deslindar cuál de los puntos comunes a esos lugares es el cenit.

Pero los lugares geométricos de que estamos tratando son, como ya hemos visto, dos elipses esféricas que, o se cortan, o son tangentes, puesto que las dos pasan por el cenit del observador. El número de puntos comunes a estas elipses puede, por tanto, variar desde uno, en el caso de ser tangentes, a cuatro, en el caso de que no lo sean; y como el cenit no es más que un solo punto, habrá que desechar las soluciones extrañas.

Hay un medio de disminuir este número de soluciones extrañas, medio que se deduce de la consideración de que la elipse esférica lugar de los puntos desde los cuales se ven las estrellas A y A′ bajo la diferencia de acimut dA, pasa por los puntos A y A′. Así, pues, si elegimos, no dos parejas de estrellas A A′ y B B′, sino tres estrellas A, B y C, y observamos la diferencia de acimut entre A y B, y la diferencia entre B y C, resulta que las dos elipses esféricas pasarán por el punto B, y en tal caso, el número de puntos que pueden ser el cenit del observador habrá quedado reducido a un máximo de tres.

En una próxima nota daremos a conocer las fórmulas prácticas que resuelven este problema de una manera general, fórmulas deducidas de la consideración de la forma geométrica polar de la formada por el cenit, por el polo del ecuador y por los círculos de declinación y de altura de las estrellas observadas. Por hoy nos limitamos a dar cuenta de un caso particular que da origen a un sencillo trazado geométrico.

Para resolver gráficamente el problema de que nos venimos ocupando sería preciso determinar las proyecciones, sobre un plano, de las elipses esféricas anteriormente mencionadas, proyecciones que serán curvas de naturaleza distinta, según sea el sistema de proyección elegido. El trazado de estas proyecciones es siempre, más que difícil, laborioso, y más laboriosa todavía la determinación de los puntos comunes.

Pero... ¿no será posible encontrar algún valor particular de la diferencia de acimutes que transforme en circunferencias aquellas elipses esféricas? Porque si hubiese algún valor particular de la diferencia de acimutes para la cual el lugar geométrico de puntos considerados fuese una circunferencia, podríamos utilizar para las construcciones geométricas la propiedad de la proyección estereográfica, que dice que los círculos se proyectan según círculos, y en tal caso, el problema quedaría reducido a

determinar los puntos comunes a dos circunferencias y a discutir cuál de los dos puntos comunes era la solución del problema.

Y vamos ahora a ver que, efectivamente, existe un valor particular de la diferencia de acimutes, que transforma en circunferencias las elipses esféricas ya mencionadas.

En efecto. Sean A y A′ dos puntos que observados desde otro que tiene su cenit en C se ven bajo un ángulo Z. Y sea C_1 otro punto de ese mismo lugar; es decir, otro punto para el cual se verifique la igualdad de los ángulos ACA′ y AC_1A'.

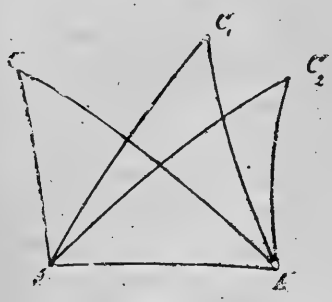


Fig. 1.ª

Representemos por:

c	el arco	A A′
z	»	C A
z'	»	C A′
z_1	»	C_1A
z'_1	»	C_1A′

La primera de las fórmulas del grupo de Bessel, aplicada al triángulo ACA′, da:

$$\cos c = \cos z \cos z' + \operatorname{sen} z \operatorname{sen} z' \cos Z \qquad [1]$$

y aplicada al triángulo AC_1A', da:

$$\cos c = \cos z_1 \cos z'_1 + \operatorname{sen} z_1 \operatorname{sen} z'_1 \cos Z \qquad [2]$$

y de las (1) y (2) se deduce:

$$\cos Z = \frac{\cos z \cos z' - \cos z_1 \cos z'_1}{\operatorname{sen} z_1 \operatorname{sen} z'_1 - \operatorname{sen} z \operatorname{sen} z'} \qquad [3]$$

Pero si los puntos C C_1' C_2..... han de estar sobre una circunferencia, ha de cumplirse una propiedad de los triángulos esféricos, según la que

$$z + z' = z_1 + z'_1 = 180^\circ \quad (1),$$

y de aquí

$$\cos (z + z') = \cos (z_1 + z'_1)$$

o sea:

$$\cos z \cos z' - \cos z_1 \cos z'_1 = \operatorname{sen} z \operatorname{sen} z' - \operatorname{sen} z_1 \operatorname{sen} z'_1$$

que nos dice, por la fórmula (3), que el valor del ángulo Z debe ser de 180°.

---

(1) Chasles.—*Aperçu historique*, pág. 326.

Es decir, que el lugar geométrico de los puntos C, desde los cuales se ven otros dos A y A', bajo una diferencia de acimut de 180°, es una circunferencia.

Después de encontrado analíticamente este resultado, hemos llegado a él por una consideración geométrica que nos demuestra al par, que ese valor de 180° no es único, sino que también al valor cero de la diferencia de acimutes corresponde la propiedad de un lugar geométrico situado sobre una circunferencia. En efecto: si desde un punto C observamos dos estrellas A y A', y su diferencia de acimut es de 180°, es evidente que las dos estrellas están situadas en el mismo plano vertical, lo cual equivale a decir que el plano del círculo máximo que pasa por las dos estrellas A y A' es un vertical del lugar de observación y, por consecuencia, es un plano que contiene al cenit. Y otro tanto sucede si los puntos o estrellas A y A' están de tal manera situados que la diferencia de sus acimutes es nula.

Esta interesante propiedad nos ha servido para resolver el problema de fijar la posición geográfica de un lugar por un sencillo procedimiento gráfico.

Supongamos que disponemos de una proyección estereográfica de la esfera celeste; y supongamos, igualmente, que por cualquiera de los procedimientos que después indicaremos, observamos dos parejas de estrellas A A' y B B', cada una de cuyas parejas está situada en un mismo vertical. Los dos puntos comunes a dichos verticales serán: uno el cenit y el otro el nadir del observador.

Veamos ahora la manera de fijar gráficamente dichos puntos. Sean a y a' las proyecciones estereográficas de una de las parejas de estrellas observadas. Para determinar la proyección estereográfica del círculo máximo que pasa por ambas estrellas, habremos de conocer tres puntos por los que pase su proyección; y como los a y a' son dos de esos puntos, bastará con fijar la posición de un tercer punto de esa circunferencia.

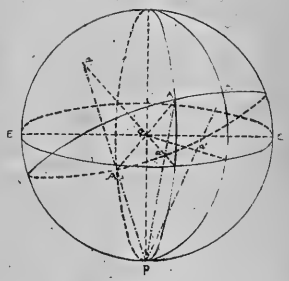


Fig. 2.ª

Uno de los muchos que podríamos elegir, puede ser el diametralmente opuesto al A, que es un punto que, por pertenecer al círculo de declinación que pasa por A, tendrá su proyección estereográfica sobre la recta oa (fig. 2.ª) en que corta al Ecuador aquel círculo de declinación. Otra de las condiciones que fija la proyección a_1 sobre la recta oa es la de que la declinación de A_1 es igual en valor absoluto y de signo contrario a la de A.

La fig. 3.ª indica la manera de obtener la posición del punto a_1

Para ello giremos el plano del círculo de declinación *oaA* (fig. 2.ª) en torno de su intersección *o a* con el plano del Ecuador, hasta conseguir que se confunda con dicho plano. En tal caso, el polo P de la proyección estereográfica, o punto de vista, tomará la posición P de la fig. 3.ª, y el punto o estrella A de la fig. 2.ª, vendrá a situarse en el A de la 3.ª El punto A_1 diametralmente opuesto al A, unido con P, nos dará por su intersección con *oa* el punto a_1, que con los *a* y *a'*, determina la circunferencia proyección estereográfica sobre el plano del Ecuador del círculo máximo de la esfera celeste que pasa por las dos estrellas A y A'.

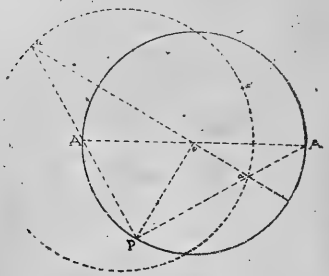


Fig. 3.ª

En la fig. 4.ª hemos hecho la construcción completa que corresponde a los dos verticales que, en un mismo momento, pasan por las dos parejas de estrellas AA' y BB'.

El punto *z*, en que se cortan los dos círculos aa_1a' y bb_1b', representa la proyección estereográfica del cenit del observador.

La latitud φ del lugar estará medida por el arco EZ comprendido entre el radio que pasa por *z* y el punto Z en que la recta P_3z corta a la circunferencia, siendo P_3 la posición del polo o punto de vista cuando se rebate sobre el plano del Ecuador el círculo de declinación *oa*, haciendo girar dicho plano en torno de la recta intersección *oa*.

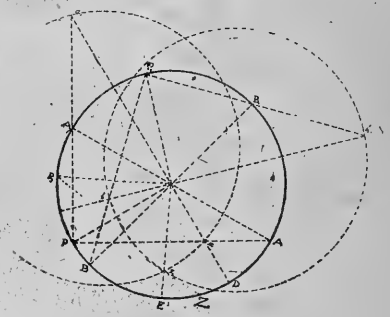


Fig. 4.ª

Otra de las coordenadas a determinar es la longitud, y como la diferencia de longitudes entre dos lugares es igual a la diferencia de horas, será preciso conocer la hora local y la hora de otro lugar de posición conocida. La hora local será igual a la diferencia entre la ascension recta de una de las estrellas, la A por ejemplo, y el valor del arco AE (fig. 4.ª) reducido a tiempo.

El punto *z* quedará determinado con tanta mayor precisión cuanto más próximo a 90° sea el valor del ángulo formado por los planos verticales que contienen a cada una de las parejas de estrellas observadas; pues en

tal caso, las tangentes a cada una de las dos circunferencias que pasan por z y le determinan, serán normales, que es la condición de máxima precisión en la determinación de un punto por la intersección de dos líneas.

La observación puede hacerse en cualquier región de la esfera celeste, y será más fácil encontrar estrellas situadas en un mismo vertical en aquella región que esté más poblada de cuerpos celestes.

Cuando no se encuentren estrellas que cumplan con la condición de estar situadas sobre el mismo vertical, será relativamente sencillo, sobre todo después de adquirir un cierto hábito, el asociar una estrella con un punto de la esfera celeste que puede fijarse fácilmente, bien por ser el centro de figura de la formada por un grupo de estrellas próximas, o el punto de intersección de dos alineaciones.

Pero estamos hablando en la hipótesis de que las dos observaciones sean simultáneas, y en realidad no lo serán; no pueden serlo si es uno solo el observador. Para eliminar en lo posible el error procedente de esta falta de simultaneidad en las observaciones, tengamos en cuenta que la variación del acimut, o sea, la velocidad en acimut, alcanza para las estrellas su valor máximo en el meridiano y su valor mínimo en el momento en que pasan por el primer vertical, y por ello, para operar en las condiciones más favorables a la precisión, será conveniente hacer las observaciones lo más próximas posibles al meridiano y al primer vertical, y suponer además que las dos observaciones fueron simultáneas y efectuadas en el momento en que se hizo la de la pareja de estrellas situadas en las proximidades del plano meridiano. Esto equivale a despreciar la variación de acimut de las estrellas situadas cerca del primer vertical durante el tiempo transcurrido desde una a otra observación, variación que, como ya hemos indicado, alcanza un valor mínimo.

Sobre este punto y sobre otras circunstancias que influyen en la precisión de la determinación por causa de los errores de dibujo, remitimos al lector a cuanto sobre este asunto hemos dicho en el artículo publicado en el número 7.° del tomo XVI de esta misma REVISTA, correspondiente al primer trimestre del año 1918, y que lleva por título «Métodos gráficos que puede seguir el aeronauta, aviador o navegante para la determinación de coordenadas geográficas».

En cuanto a los instrumentos con que haya de operarse, hemos de decir que puede servirnos un teodolito cualquiera; pero lo notable de este método estriba en que nos bastará el empleo de *una plomada*, que nos permitirá apreciar la situación de las estrellas en un plano vertical.

Si en lugar de utilizar la proyección estereográfica que, como hemos visto, permite hallar la posición del cenit mediante el trazado de dos circunferencias, utilizásemos una proyección en la que los círculos máximos se proyecten en una recta, está claro que el problema se simplificará grandemente, puesto que, en tal caso, el cenit vendrá definido por el punto de intersección de dos rectas. Cada una de estas rectas vendrá determinada por las proyecciones de las estrellas observadas en un mismo plano vertical; es decir, que si se observaron las estrellas A y A′ en un plano vertical, trazaremos la recta $a\,a'$ determinada por las dos proyecciones a y a' de las dos estrellas, y esta recta $a\,a'$ será la proyección de plano vertical que contiene a las dos estrellas A A′ y al cenit del observador.

El sistema de proyección que cabe utilizar es una proyección cónica de la esfera sobre un plano tangente. El centro de proyección es el centro de la esfera. Es evidente que en estas condiciones todo círculo máximo de la esfera, como su plano pasa por el centro de proyección, se proyectará según una recta, que será la traza de su plano sobre el de proyección.

Este sistema permite aumentar la precisión en la determinación, puesto que en la proyección estereográfica anteriormente utilizada tendremos forzosamente que emplear una escala más reducida que en esta otra proyección central.

En la práctica sería conveniente tener dibujadas varias de estas proyecciones. Unas sobre planos tangentes a la esfera en puntos del ecuador espaciados por arcos de cuatro horas. Otras sobre planos tangentes en puntos análogamente espaciados de la esfera y situados en un paralelo de declinacion media.

En las proyecciones sobre planos tangentes en puntos del ecuador, los meridianos vendrán representados por rectas paralelas, y los paralelos por arcos de hipérbolas. En las proyecciones dibujadas sobre planos tangentes en puntos de la esfera celeste, situados fuera del ecuador, los meridianos vendrán representados por un haz de rectas que tendrá por vértice la traza sobre el plano de proyección del eje del mundo.

Hallada, pues, la posición del cenit sobre la proyección, será muy fácil deducir la hora local sin más operación que trazar una recta que pase por él y pertenezca al haz de planos meridianos. Tampoco envolverá dificultad hallar la latitud, sobre todo si se dispone de una regla convenientemente graduada.

Estudio crítico de las Davaineas parásitas de las gallinas en la región granadina

por

Carlos Rodríguez López Neyra

Del rico material vermidiano, reunido disecando cuidadosamente ciento veinte *Gallus gallinaceus* Pallas, habitantes en la provincia de Granada, hemos empezado a dar algunos detalles en nuestras Notas helmintológicas (1916, 1918, 1920), proponiéndonos hoy analizar las diversas especies correspondientes al género *Davainea* Blanchard 1891, que hemos estudiado, pues creemos tener datos suficientes para asegurar la identidad de varias descritas como diferentes.

Para eliminar, en lo posible, las causas de error dependientes del material objeto de estudio, comenzamos a reunirlo, disecando el tubo digestivo de las gallinas recién sacrificadas, disponiendo así de parásitos completamente vivos, que, previo lavado rápido en agua fisiológica, los fijábamos; los más eran tratados por formol al 10 por 100, permaneciendo conservados en agua formolada; algunos destinados al estudio histológico de cada especie, sufrían la fijación con el alcohol-sublimado-acético y aguardaban su turno en alcohol de 90°.

Los nombres diferentes asignados a las especies incluídas en el género *Davainea* son por orden cronológico los siguientes: *D. tetragona* Molin, 1858; *D. longicollis* Molin, 1858; *D. cesticillus* Molin, 1858; *D. proglottina* Davaine, 1860; *D. cantaniana* Polonio, 1860; *D. echinobothrida* Megnin, 1881; *D. bothrioplitis* Piana, 1881; *D. oligophora* Magalhães, 1898; *D. carioca* Magalhães, 1898; *D. paraechinobothrida* Magalhães, 1898; *D. mutabilis* Rüther, 1901; *D. volzii* Fuhrmann, 1905; *D. varians* Sweet, 1910; *D. penetrans* Baczyñska, 1913; *D. cohni* Baczyñska, 1913; *D. vigintivasus* Skrjabin, 1914; *D. dubius* Meggitt, 1916.

La *Taenia cantaniana* Polonio, 1860, seriada dubitativamente por R. Blanchard (1891) en el género *Davainea*, es, según estudios de Ransom (1909, págs. 36-41), comprobados por nosotros (1918, págs. 149-151),

un genuino *Hymenolepis,* siendo la *D. oligophora* Magalhães, 1898, sinónimo suyo, como demostraron Railliet y Lucet (1899). Al mismo género *Hymenolepis* corresponde la *D. carioca* Magalhães, 1898, según ha demostrado Ransom (1902), especie que quizá sea idéntica a la *Taenia exilis* Dujardin, 1845, como anota Fuhrmann (1905, pág. 304). Quedan en el género *Davainea* catorce nombres diferentes de especies parásitas intestinales de la gallina; pero un estudio detenido de las descripciones y nuestros ejemplares nos permite reducir en mucho el número de especies distintas.

1.ª Davainea tetragona Molin, 1858

(Rausom, 1904).

Sinonimia.—*D. longicollis* Molin, 1858 (según Fuhrmann, 1908); *D. bothrioplitis* de Filippi, 1892 (no *D. bothrioplitis* Piana, 1881, según Ransom, 1904).

Los antecedentes históricos referentes a esta especie están resumidos muy completamente en el notable trabajo de Stiles y Hassall (1896, páginas 49-52), copiados y comentados por Ransom (1904, págs. 55-58); el primer autor norteamericano emite la opinión de probable identidad entre esta especie y la *D. echinobothrida* Megnin; Fuhrmann (1905, pág. 304) se pronuncia en el mismo sentido, considerando a la *D. paraechinobothrida* Magalhães, 1898, como una forma intermedia; pero Ransom (1904, páginas 63-65) delimita perfectamente ambas especies, dando para la de Molin el diagnosis que copiamos, plenamente comprobado (1) en más de setenta ejemplares estudiados.

Caracteres.—Longitud total, hasta 250 mm.; latitud máxima, 1 a 4 mm. Las dimensiones varían según la edad y estado de contracción del ejemplar. En los nuestros sus apariencias eran tan diferentes, que los tuvimos por especies diferentes, hasta que su investigación microscópica nos demostró eran una misma.

Escolex de 175 a 350 μ de diámetro, provisto de un rostelo retráctil de 50 a 70 μ de diámetro (desde 30 a 70 μ) armado por una corona sencilla con cerca de 100 ganchos (90-130) en forma amartillada característica y de 6 a 8 μ de longitud (lám. I, fig. 3, A, B); ventosas ovales (a veces en forma

(1) Las anotaciones entre paréntesis se refieren a datos que discrepan algo de la descripción de Ransom, obtenidos en el examen de nuestros ejemplares.

semejante a un lemniscato dispuesto longitudinalmente (lám. I, figs. 1 y 2) de 50 a 70 μ en su eje mayor (hasta 115 μ por 40 μ), armados en sus bordes con 8-10 filas concéntricas de ganchos (a veces hasta 12) en forma de espinas de rosal alargadas (lám. I, fig. 3, C, D) y de longitud comprendida entre 3 y 8, 5 μ. Cuello generalmente largo y delgado (750 μ a 10 mm. long.). Proglotis trapezoidales, más anchos que largos, imbricados, dando al estróbilo aspecto aserrado; últimos anillos generalmente más largos que anchos, acampanados (en estróbilos bien adultos, los que están próximos a desprenderse y los sueltos hallados en el intestino grueso, son ovales (lám. I, fig. 4), resultando la última región de la tenia de aspecto moniliforme). Poros genitales unilaterales, situados hacia el medio del margen lateral, a veces formando una ligera eminencia. Los conductos masculinos y femeninos pasan dorsalmente al nervio medio y al tubo excretor. (Corpúsculos calcáreos ovoideos de 2 a 5 μ, dispuestos en el cuello y todo el parénquima cortical del estróbilo.)

Organos masculinos.—Los testículos, esferoidales o algo elípticos están en número de 20-30 (18-32) en el parénquima medular y rodeando a las glándulas femeninas; se disponen formando dos grupos a ambos lados del ovario, siendo el más numeroso el situado en el lado aporal; por detrás de las glándulas femeninas existen algunos testículos que enlazan ambos grupos; el vaso deferente se sitúa en el tercio anterior del anillo y forma algunas ondulaciones antes de penetrar en la bolsa del cirro; ésta es un saco piriforme (lám. I, fig. 5), de 75 a 100 μ de longitud, constituida por dos partes, una básica (oval de 43 μ de longitud por 38 μ de latitud rodeada de una capa de fibras musculares longitudinales (de 6 μ de espesor) y otra a modo de cuello *(canal masculino* de Baczyñska, de 30 μ de longitud) de paredes formadas por fibras transversales. Cirro sin espinas visibles. (Según el momento en que le haya sorprendido el fijador, la bolsa del cirro aparece con una cloaca genital algo profunda; si el cirro está retraído y entonces el canal masculino es largo y casi recto, o si el cirro aparece en protracción, no se ve cloaca genital y el canal masculino se acorta algo más y aparece un poco curvado.)

Organos femeninos.—Ovario situado en el medio del segmento (lobulado y de 240 μ de diámetro transverso); vitelógeno colocado por detrás del ovario, irregularmente reniforme, algo alargado en dirección transversal, donde mide próximamente 100 μ; glándula coquiliaria prominente, de 50 μ de diámetro, situada por encima del vitelógeno; vagina desembocando inmediatamente por detrás del pene en el poro genital, delgada, de 15 a 25 μ de diámetro, débilmente dilatada hacia la extremidad distal, donde funciona como receptáculo seminal no diferenciado; útero no persistente

que origina de 50 a 100 cápsulas uterinas (lám. I, fig. 4) (dispuestas aun por fuera de los tubos excretores longitudinales); cada una de ellas aloja 6 a 12 huevos, rodeados por tres membranas, siendo la media plegada; oncosferas de 10 a 14 μ de diámetro, con tres pares de ganchos de 5 a 6 μ de longitud; membrana externa del huevo de 25 a 50 μ de diámetro (lám. I, figura 6).

Ciclo evolutivo.—Desconocido.

Animal que parasita.—*Gallus gallinaceus* Pallas; intestino delgado. Nosotros lo hemos encontrado asimismo en el intestino delgado del *Meleagris gallopavo* L., como excepción, sólo una vez entre 40 autopsias, y en muy escaso número de ejemplares (5).

Distribución geográfica.—Europa, Asia, América del Norte y Sur. En Granada la hemos encontrado en un 7 por 100 de las disecciones.

Acción patógena.—Casi ninguna; frecuentemente asocia su parasitismo a la *D. echinobothrida*, y en general no produce nódulos en la pared intestinal; no obstante, nosotros hemos encontrado sólo una vez, en un caso de fuerte parasitismo intestinal producido por la *D. tetragona*, algunos nodulillos pequeños producidos (como comprobamos en cortes seriados) por la penetración del escolex en la zona submucosa intestinal; pero en todos los restantes casos, la fijación era débil y sólo se operaba en la región mucosa, no ocasionando reacción inflamatoria alguna.

Observaciones.—La *D. cohni* Baczyñska, 1913 (1912-14, págs. 196-197, figs. 16-19), es muy similar a la *D. tetragona*, de la que se diferencia por tener una doble corona de ganchos, en lugar de ser sencilla; además sólo tiene 10-15 testículos en vez de 19-32; si estos dos datos se comprueban, se tratará de una especie distinta, pero si dado lo difícil que resulta el estudio de las coronas de ganchos, por su exiguo tamaño y escasa refringencia, hubiera habido algún error, quizá tendríamos que ver con un sinónimo más, y en este caso se trataría de estróbilos poco desarrollados de la polimorfa *D. tetragona* Molin. Los datos comparativos de ambas especies pueden verse en el cuadro adjunto, donde resumimos los caracteres diferenciales de las Davaineas parásitas de la gallina.

2.ª Davainea cerricillus Molin, 1858

Sinonimia.—*Taenia infundibuliformis* Dujardin, 1845 (no Goeze, 1782); *D. mutabilis* Rüther, 1901 (Fuhrmann, 1905; Ransom, 1909).

Caracteres.—Longitud total, 9 a 45 mm. (Molin) hasta 130 (según todos los autores); latitud máxima, de 1 a 3 mm.; escolex de 300 a 600 μ

de diámetro transverso (lám. II, fig. 4), provisto de un rostelo hemiesférico y convexo (si está desenvaginado, retraído en un infundíbulo cefálico en el caso contrario; en la primera posición, como muestra nuestra figura, el escolex tiene contorno trapezoidal, con la base mayor formando el ápice rostelar; en la segunda, el trapezoide presenta la base mayor unida al estróbilo); su diámetro oscila entre 130 y 320 μ, estando armado con una doble corona de 208 a 500 ganchos, de forma amartillada (lám. II, fig. 5), y con 8 a 10 μ de longitud; ventosas muy pequeñas (100 μ diámetro) circulares, no prominentes, armadas con tres filas de ganchitos en forma de espina alargada de rosal; carece de cuello; los proglotis son al principio más anchos que largos, los siguientes subcuadráticos y los últimos, próximos a desprenderse, subelípticos (un poco más largos que anchos, de 1,180 μ long. por 950 μ lat.). Poros genitales irregularmente alternando. Bolsa del cirro de 120 a 150 μ de longitud; pene de 7 μ de diámetro (Krabbe) o 12 μ (Dujardin), erizado de espinitas; testículos en número de 20 a 30 en cada anillo (lám. II, fig. 6); huevos dispuestos uno en cada cápsula uterina, elíptica, de 70 a 85 μ; el huevo mide de 36 a 42 μ de diámetro; la oncosfera, 32-35 μ, y los ganchos de la oncosfera, de 16-17 μ de longitud (según Railliet), 18-23 μ (según Dujardin), 17-22 μ (nosotros) (lám. II, figura 7).

Ciclo evolutivo.—Desconocido; según Grassi y Rovelli (1889), el animal intermediario debe ser un coleóptero o lepidóptero.

Animal que parasita.—*Gallus gallinaceus* Pallas; *Meleagris gallopavo* L.; *Phasianus colchicus* L.; intestino delgado.

Distribución geográfica.—Cosmopolita. En Granada lo hemos encontrado en un 17 por 100 de las observaciones.

Acción patógena.—Ninguna.

3.ª Davainea proglottina Davaine, 1860

Sinonimia.—*D. proglottina var. dublaneasis* Kowalewsky, 1895; *D. varians* Sweet, 1910; *D. dubius,* Meggitt, 1916.

Antecedentes históricos y discusión.—Esta diminuta *Davainea*, descrita por Davaine y Dujardin, en Francia, ha sido estudiada con extensión en cuanto a su anatomía por Blanchard (1891, pág. 429) y Marotel (1899, pág. 935), de cuyos trabajos han tomado en general los helmintólogos las descripciones corrientemente conocidas; Kowalewsky (1895, página 359) crea la variedad *dublanensis*, en atención a algunas diferencias notadas en la organización interna y morfología exterior; Sweet

(1910, pág. 242) denomina *D. varians* a una especie que en el sentir de Johnston (1912, pág. 67) debe identificarse con la *D. proglottina;* Meggitt (1916, págs. 391-399) crea la *D. dubius* con ejemplares diferentes, aunque muy análogos a los de Davaine, especificando en un cuadro comparativo (pág. 397) sus desemejanzas; por último, Fuhrmann (1919, páginas 368-375) (1) hace un estudio crítico, tan bien fundamentado como todos los suyos, completando el conocimiento histológico de la *D. proglottina*, y rectificando errores consignados en los trabajos de Blanchard y Marotel.

El material que ha tenido Fuhrmann a su disposición procedía de Neudort, cerca de Bâle (Suiza), y era algo defectuoso, pues carecía de escolex, detalle importante, como veremos más adelante, que le impide afirmar si los datos de Blanchard y Stiles (1896, pág. 47) referentes al número de ganchos rostelares y de ventosas, son o no exactos y en consecuencia, si a esta especie puede asimilarse la *D. varians* Sweet, que en los restantes caracteres anatómicos e histológicos son semejantes, dentro de la variabilidad consecutiva a la diferente edad de los estróbilos, a su estado de conservación y quizá a errores de observación sufridos por los investigadores.

Fuhrmann concluye su estudio crítico diciendo (pág. 374) que las *D. proglottina, D. proglottina, var. dublanensis* y *D. varians*, pertenecen a una sola especie; pero en una nota adicional (pág. 375) enviada después de conocer la descripción de Meggitt, y cuando ya su trabajo estaba en imprenta, finaliza como copiamos: «nous sommes tenté de croire que le nombre de 80 á 95 crochets indiqué pour *D. proglottina* type, est erroné et dans ce cas *D. dubius* ne serait autre chose qu'une *D. proglottina*. Si par contre, l'indication du nombre des crochets du rostellum est juste, il faudra admettre que *D. dubius* Meggitt, 1916, est une autre espece, qui serait alors synonyme de *D. varia* Sweet, 1910.»

Según Blanchard, el rostelo posee dos coronas de ganchos, con un total de 80-95, que miden 6,5 a 7,5 μ, estando las ventosas armadas por una sola fila de ganchitos; Sweet dice que consta el rostelo de 44-50 ganchos, y las ventosas 4-5 filas de ganchos; Meggitt da a su *D. dubius* un rostelo con 50-60 ganchos en doble corona (25-30 en cada una) con 7,5 y 8,4 μ de longitud, estando las ventosas armadas por 4-6 filas de ganchos de 5,2 a 8,6 μ de longitud. En la *D. proglottina* tipo, el estróbilo tiene

---

(1) Expresamos nuestro agradecimiento a este notable helmintólogo suizo por la oportunidad con que amablemente nos ha enviado esta y otras publicaciones suyas.

4-5 proglotis (Blanchard), 2-5 (Stiles); la *var. dublanensis* y la *D. varians* son casi siempre 6 el número de anillos, y en la *D. dubius* el número es 7 ó excepcionalmente hasta 9.

En el abundante material que hemos recogido vivo aun en el intestino delgado de dos gallinas, e inmediatamente fijado, aparecen mezclados unos ejemplares de *D. proglottina* tipo, es decir, con 4-5 anillos (lámina 2.ª, fig. 1) y otros de la *var. dublanensis,* con 6 anillos; gran número de tenias poseen sus escolex, las más con el rostelo hemiesférico desenvaginado, algunas con él retraído; en todas ellas el rostelo, de 70 a 85 μ de diámetro básico y 50 μ de altura, aparecía armado por una doble corona de 70 a 92 ganchos (35 a 46 en cada una), como los dibujados por Blanchard y Stiles, cuyas dimensiones son de 8,4 μ de longitud en la primera corona y 6,6 a 7 μ en la segunda; las ventosas circulares o transversalmente elípticas, según el grado de contracción, y de 28 a 40 μ de diámetro mayor, presentaban constantemente su borde erizado por 4-6 filas concéntricas y alternas de ganchitos en forma de espina de rosal, de 8,6 μ de altura los externos, que son mayores, y 5,4 μ los internos. Tanto los ganchos del rostelo como los de las ventosas, son muy caedizos, razón que explica, a nuestro modo de ver, las diferencias apreciables entre las varias descripciones de los autores.

Las dimensiones extremas de nuestros ejemplares son:

Número de anillos del ejemplar	Longitud total	Latitud máxima	Último anillo: longitud
Tipo; 5.....	1.216 μ	350 μ	710 μ
Ídem; 5.....	2.784 μ	522 μ	1.479 μ
V. dublanensis; 6.....	1.914 μ	609 μ	826 μ
Ídem íd.; 6.....	2.784 μ	826 μ	1.610 μ

Kowalewsky halla ejemplares de la *var. dublanensis* con 4 mm. de longitud, y Meggitt para su *D. dubius* asigna 3 mm. y en algún caso hasta 4.048 μ. Vemos que, tanto por la longitud cuanto por la armadura de las ventosas, tamaño de sus ganchos, así como los del rostelo, nuestros ejemplares coinciden con los de Sweet y Meggitt, siendo genuinas *D. proglottina* tipo y su *var. dublanensis*; difieren, no obstante, en el número de ganchos que forman las coronas, mayor en los nuestros que en las especies de ambos helmintólogos; teniendo en cuenta lo caedizos que son, pudiera muy bien tratarse de ejemplares incompletos; en cuanto a la armadura rostelar; así Sweet halla 44-50; Meggitt. 50 60; nosotros, 70-92, y Blanchard, 80-95; pero estas ligeras diferencias no justifican la validez de especies nuevas, como tampoco el número de proglotis

en el estróbilo, que en todo caso, como Kowaleusky razonablemente hizo, debe ser carácter propio de una variedad.

Más interés tienen a primera vista las diferencias anatómicas señaladas por Meggitt entre su *D. dubius* y la *D. proglottina*; tales son: la *D. proglottina* (según Blanchard y Marotel) presenta en el segundo anillo los órganos masculinos desarrollados con los testículos dispuestos en las partes laterales; en el tercer proglotis es donde se desarrollan los órganos femeninos; en la *D. dubius* el tercer segmento posee testículos bien desenvueltos, formando dos filas en su parte posterior, mientras que en el cuarto anillo existen órganos masculinos y femeninos bien desarrollados, pero no huevos, que aparecen en los segmentos posteriores. Ahora bien: estas diferencias, aparentemente esenciales, pierden su valor con un estudio detenido de las variaciones; así Kowalewsky anota en su *var. dublanensis* la presencia de testículos en el segmento tercero, empezándose a atrofiar en el 4.° y 5.°; Sweet en la *D. varians* encuentra dos variedades: una con testículos, como en la *D. proglottina* de Blanchard y con huevos en el anillo tercero; otra en la cual los testículos existen hasta en el 5.° y 6.° proglotis; Fuhrmann consigna para la *D. proglottina*, de acuerdo con nuestra observación personal, la presencia de testículos, posteriormente situados con relación a las glándulas femeninas en el cuarto segmento (1); en el quinto proglotis es donde se encuentran los huevos. Bien claramente se ve que las diferencias referentes a presencia o ausencia de ciertos órganos genitales en determinados anillos, se debe a la edad de los estróbilos, no implicando necesidad de separación específica (2). Nosotros creemos que en la *D. proglotina* tipo se trata de estróbilos con el quinto anillo algo distante del momento de desprenderse; la *var. dublanensis* presenta el primer anillo muy joven, sin diferenciación genital, y el último, algo más viejo que en el tipo, y la *D. dubius* está constituída por estróbilos bien maduros que por una adherencia mayor conserva unidos uno o excepcionalmente tres anillos con su desarrollo ultimado.

Los caracteres de esta especie pueden recopilarse como sigue:

Longitud total, de 500 a 4.048 μ; latitud máxima, de 180 a 826 μ. Estróbilo formado por 2 a 5 *(tipo)* (lám. 2.ª, fig. 1), 6 *(var. dublanensis* Kowalewsky) y hasta 7 ó 9 *(var. dubius* Meggitt), en el que se nota tenden-

---

(1) Fuhrmann (1919, pág, 372) supone sea el cuarto anillo al que se refiere, pero no puede asegurarlo por tratarse de ejemplares incompletos; nosotros, que los poseemos completos, hemos visto en unos casos la certeza de tal suposición, y en otros los testículos se observan en el tercer anillo.

(2) Diferencias análogas se registran en la *D. tetraoensis* Fuhrmann. 1919.

cia a separación a veces prematura de los anillos. Escolex de 130 a 200 μ de diámetro transverso (lám. 1, fig. 7), provisto de un rostelo hemiesférico con 60 a 85 μ de diámetro en su base, donde existe una doble corona integrada por 70 a 95 ganchitos (1) caducos, amartillados en su forma, (lám. 1, fig. 8, A), como es costumbre en las especies de este género, y de 8,4 μ de longitud los mayores por 6,6 a 7 μ los menores; la altura del rostelo, casi desenvaginado, es de 50 μ; ventosas circulares o transversalmente elípticas, de 25 a 45 μ en su mayor diámetro, erizadas en sus bordes por 4-6 filas (lám. II, fig. 2) concéntricas de ganchitos (a veces una sola en ejemplares mal conservados) en forma de espina de rosal, siendo los mayores (lám. 1, fig. 8, B, C) los implantados en el borde externo, que miden hasta 8,6 μ de altura, y los menores en el borde interno, con una altura de 5,4 μ. Todo el estróbilo presenta concreciones calizas amarillentas y elípticas. Poros genitales alternando regularmente; por excepción la alternancia es irregular; la apertura del poro genital está situada en el ángulo formado por el borde marginal y el anterior de cada anillo. La musculatura es muy débil, constando de músculos longitudinales no agrupados en haces, y alguna que otra fibrilla transversal difícilmente visible, causa por la que fué negada su existencia por Marotel.

Organos masculinos.—Los testículos en número de 12 a 19, de 28 a 30 μ de diámetro, se sitúan en la mitad posterior de los anillos segundo a quinto, generalmente en el tercero o cuarto; a veces rodean la mitad posterior de las glándulas femeninas (lám. 1, fig. 9), disposición menos frecuente, pero que hemos observado en ejemplares con cinco y seis anillos; la bolsa del cirro es muy grande, con relación al tamaño de la especie, llegando hasta la mitad del proglotis y midiendo 200 a 380 μ de longitud por 50 a 75 μ de latitud; cirro grueso con su superficie erizada de largas cerditas.

Organos femeninos.—Se sitúan en la mitad anterior de los anillos, estando constituídos por un ovario lobulado, un vitelógeno alargado transversalmente, una glándula coquiliaria muy pequeña; la vagina, de paredes fuertes, tapizada en su interior por seditas finas, se adelgaza hacia la mitad de su longitud, dilatándose bruscamente en su final para formar un receptáculo seminal ovoide; por encima del ovario se sitúa un útero fuertemente lobulado, difícilmente visible, en cuyo interior se disponen los huevos, pero rápidamente quedan rodeados cada uno por una cápsula parenquimatosa que se dispone aisladamente en el parénquima medular. Las

(1) Pueden hallarse en menor número (hasta 44) por haberse caído algunos.

cápsulas uterinas (lám. II, fig. 3), difíciles de ver, son ligeramente elípticas o con tendencia a la forma poligonal, debido a la presión de unas con otras, de 38 a 41 μ, encerrando un huevo casi esférico de 28 a 33 μ de diámetro, en cuyo interior aparece la oncosfera, de 23 a 25 μ de diámetro, armada por tres pares de ganchos de 11-13 μ de longitud.

Ciclo evolutivo.—El cisticercoide correspondiente se desarrolla, según Grassi y Rovelli (1888, pág. 173, y 1889) en los caracoles *(Limax cinereus* Lister, *L. agrestis* L., y *L. variegatus* Drap), tardando la oncosfera en evolucionar veinte días; ingeridos tales moluscos infectados por las gallinas, producen en su intestino, transcurridos ocho días, las tenias con cuatro anillos. Meggitt (1916) ha intentado repetir la experiencia, tratando de infectar varios caracoles *(Arion ater* L., *A. hortensis* Fer., *A. circumscriptus* John,, y *Agriolimax agrestis* L.) con huevos de la *D. dubius;* pero los resultados obtenidos fueron negativos, quizá como el autor anota, por operar en condiciones poco favorables.

Animal que parasita.—Intestino delgado del *Gallus domesticus* Pallas.

Distribución geográfica.—Es especie bastante cosmopolita, habiéndose citado repetidas veces en Europa, Africa del Sur, Australia, América del Norte y del Sur. En Granada es poco frecuente, pues sólo en dos casos, de 120 pollos estudiados, sufrían su parasitismo; en uno de ellos, intensamente infectado, presentaba las paredes intestinales con nódulos producidos por la *D. echinobothrida* Megnin, y, además, en los ciegos encontramos numerosos *Heterakis vesicularis.*

Acción patógena.—Lucet ha registrado enteritis graves provocadas por este parásito en Loiret (Railliet, 1893, pág. 305); nosotros no hemos podido comprobar alteración morbosa en el intestino de las dos gallinas que sufrían su parasitismo; en cambio, en una asociada a la *D. echinobothrida* (estados jóvenes de 3 y 4 mm. de longitud), apreciamos nódulos característicos en los sitios donde esta última especie clavaba sus escolex.

4.ª Davainea echinobothrida Megnin, 1881

Sinonimia.—*Taenia (Davainea) bothrioplitis* Piana (según Ransom, 1904); *D. paraechinobothrida* Magalhães, 1898; *D. volzii* Fuhrmann, 1905; *D. penetrans* Baczyñska, 1913.

Antecedentes históricos.—Megnin (1881, págs. 124-127) describe la *Taenia echinobothrida*, dando el diagnosis siguiente: Longitud, 50 a 100 mm.; latitud, 1 a 4 mm.; escolex delgado, cuboide, en cuyo ápice

presenta un infundíbulo armado por cerca de 100 ganchos (1) de 8 μ de longitud, dispuestos en doble corona; ventosas grandes, armadas con siete filas concéntricas de ganchos, de los cuales son mayores los de la fila media (seguramente por error); sin cuello; poros genitales irregularmente alternos; segmentos anteriores muy cortos, 50 veces más anchos que largos; los siguientes aumentan en longitud, siendo el borde posterior de cada uno mayor que el anterior del inmediato, por lo que resulta el margen del estróbilo aserrado; huevos esféricos de 90 μ de diámetro, agrupados 6-7 dentro de cápsulas uterinas redondeadas; desarrollo desconocido; intestino de la gallina, paloma? Megnin, produciendo graves alteraciones en la gallina.

Aparte de algunos errores de observación, muy explicables en aquella época, la descripción se refiere sin duda a estróbilos fuertemente contraídos, y por ende anchos, cortos y sin cuello, como representa los dibujos del autor (análogos al nuestro de lám. III, fig. 1), en los que creemos se trata de un cuello muy contraído por la poderosa musculatura longitudinal que posee esta especie, siendo en su consecuencia cortísimo y más ancho que el escolex.

Piana (1882, págs. 387-391) describe la *Taenia bothrioplitis* productora de nódulos y alteraciones graves en las paredes intestinales del pollo, dando estos caracteres: escolex de 0,35 mm. de diámetro, rostelo semiesférico armado con ganchos (sin especificar número, que debe ser aproximado a 200), ventosas con 7-8 filas concéntricas de ganchos de diverso tamaño; cuello muy largo, con corpúsculos calcáreos ovales; poros genitales unilaterales; cirro piriforme corto; huevos en cápsulas uterinas; longitud hasta 200 mm. Piana conocía el trabajo de Megnin, y, no obstante, separa su especie de la *D. echinobothrida*, en atención a la forma de los ganchos que arman las ventosas, número de ganchos rostelares y disposición de los poros genitales.

Magalhães (1898, págs. 442 y 444) designa provisionalmente *D. paraechinobothrida* a unos ejemplares hallados en la gallina del Brasil, que difieren de la especie de Megnin «par un caractère constant et important, l'unilaterité des pores genitaux», produciendo, como la *T. bothrioplitis*, alteraciones profundas en las paredes intestinales y nódulos pequeños; estos únicos datos, muy insuficientes, son los apuntados por el autor. Para Ransom (1904, págs. 64-65), la *T. bothrioplitis* Piana es un sinónimo de

---

(1) Según Ranson (1904, pág. 65), deben ser cerca de 200 los ganchos, con 10 y 13 μ de longitud, respectivamente; el rostelo mide de 100 a 150 μ de diámetro, y las ventosas armadas por 8-10 filas concéntricas de ganchitos.

la especie descrita por Megnin, y la *D. paraechinobothrida* la incluye como sinónimo dudoso, bien de la *D. tetragona* o la *D. echinobothrida*, no concediendo suficiente importancia diferencial en el género *Davainea* a la disposición unilateral o alterna de los poros genitales; ya veremos más adelante que esta es nuestra opinión; Fuhrmann (1905, pág. 304) considera la especie de Magalhães como una forma intermedia entre las *D. tetragona* y *echinobothrida*.

En el trabajo anteriormente indicado (págs. 305-308, pl. 10, figs. 1-7) se describe la *D. volzii* Fuhrmann, 1905, como forma nueva. Los caracteres más esenciales del extenso estudio que hace Fuhrmann son: longitud, 40-60 mm.; latitud, 2 mm.; escolex de 0,45 mm. de diámetro transverso, y 0,3 mm. de longitud, poco claramente separado del estróbilo por un cuello (long. 0,7 mm.) tan ancho como él; cuatro ventosas (180 μ diámetro), más fuertemente armadas de ganchos en el borde anterior (12-14 filas) que en el posterior (4-6 filas), los cuales son casi rectos, algo curvados en su ápice, y con la base ensanchada; rostelo pequeño (88 μ diámetro; en el ejemplar dibujado aparece desenvaginado), con cerca de 240 ganchos en doble corona, de los cuales la posterior consta de ganchos «nur wenig kürzern» de 0,01 mm. longitud.

Refiriéndose a la musculatura, dice: «Innen liegt eine schwache Transversal muskulatur, worauf zwei lagen von ziemlich starken Längsbündeln folgen, welche voreinander durch eine schmale Parenchymszone getrennt sind, in welcher man oft vereinzelte Transversalfasern sind grösse verzweigte Zellen (Myoblasten?) findet Die äussern Längsmuskelbundeln (aus 10-20 Fasern) sind nur wenig kleiner, aber etwa doppelt so zahlreichen wie die inwern Bündel (mit 20-30 Fasern). *Ausserhalb dieser deutlichen Muskellagen finden sich bis unter die Subcuticularzellen zahlreiche immer kleiner werdende Faserbündes*, die aber oft noch bis 16 Muskelfasern enthalten».

Los anillos, siempre más anchos que largos, tienen los poros genitales unilaterales; los testículos, en número de 30, se sitúan a los lados de las glándulas femeninas, existiendo por detrás sólo algunos que enlazan ambos grupos; el vaso eferente es muy visible aun en anillos bien maduros, estando rodeado de células prostáticas gruesas; la bolsa del cirro, piriforme, alargada, es de paredes fuertemente musculosas, y de 0,2 mm. de longitud; detrás del pene desemboca (ya en la cloaca genital profunda) la vagina musculosa, ancha, sin receptáculo seminal diferenciado, que en la parte terminal se estrecha (70 μ diámetro) y está revestida de dientecitos piramidales fuertes; ovario de 0,2 a 0,24 mm. de latitud; vitelógeno de 0,1 mm. de latitud, muy débilmente lobulado; huevos, al principio repar-

tidos regularmente en el parénquima medular, pero pronto se agrupan en número de 8-12, formando cápsulas de 0,09 mm., repartidas aun por fuera de los tubos excretores: oncosferas no completamente desarrolladas, que miden 0,013 mm. de diámetro y tienen dos membranas envolventes.

Ransom (1909, pág. 69, nota *a)*, que, como sabemos, ha efectuado un acabado estudio de las especies de Molin y Megnin, dice, refiriéndose a la *D. volzii:* «this species is very similar to and perhaps identical with *D. echinobothrida*».

Por último, Baczyñska (1912-1914, págs. 192-195, figs. 10-15) asigna a su *D. penetrans* los caracteres siguientes: es particular por penetrar hasta el fondo de la submucosa (1) del tubo digestivo; longitud, 3 a 4 cm.; latitud, 1,5 mm.; escolex de 0,352 mm. de latitud y 0,288 mm. de longitud: ventosas (0,169 mm. en su eje mayor) armadas con 14-15 filas de ganchos rostelo (0,104 mm. de latitud; en el ejemplar dibujado aparece invaginado) con cerca de 240 ganchos de 0,013 mm. de longitud, en doble corona; cuello no claramente separado del escolex, de 0,97 mm. de longitud; anillos siempre más anchos que largos; poros genitales unilaterales.

La musculatura está integrada por músculos longitudinales dispuestos en cuatro capas de haces; la interna comprende haces con 10-12 fibras; a más de esta capa, en el parénquima cortical hasta la cutícula se encuentran tres capas de haces (el dibujo 14 que ilustra esta descripción es muy esquemático y bastante idealizado).

La bolsa del cirro tiene una estructura muy interesante; consta de un saco oval de 0,106 mm. de longitud por 0,078 mm. de latitud, con musculatura extremadamente fuerte y gruesa (0,031 mm.), constituída de músculos longitudinales, y sólo en el exterior aparece una capa de músculos circulares: la cloaca genital en el *sentido propio de la palabra no es profunda,* pero forma un canal masculino de 0,057 mm. de longitud, que es el *canal masculino* característico del género *Tetrabothrius*, y excepcional para las *Davainea;* en dicho canal se ve a menudo un pene largo armado con espinitas muy pequeñas; el canal deferente describe ligeras ondulacioues en la bolsa del cirro; testículos (0,0416 mm. de diámetro) en número de 15 a 20, dispuestos a derecha e izquierda de las glándulas femeninas; una sola fila de testículos posteriores reúne los dos grupos.

La vagina pasa ventral y posteriormente a la bolsa del cirro, formando un canal casi rectilíneo de 0,0182 mm. de latitud, en cuya parte anterior sus paredes están formadas por músculos longitudinales y circulares; su

(1) Región donde se operan reacciones inflamatorias como es normal en la *D. echinobothrida.*

parénquima interno funciona como receptáculo seminal; ovario fuertemente lobulado (como en los dibujos de Fuhrmann); vitelógeno posterior, oval, de 0,078 mm. de latitud y 0,0286 mm. de longitud; huevos primeramente libres, después agrupados en un gran número de cápsulas parenquimatosas, dispuestas aun por fuera de los tubos excretores; oncosferas de 0,0104 mm. con cubiertas envolventes de 0,0134 mm. de diámetro.

Skrjabin (1914 a págs. 422-425, lám. 16, figs. 5 y 6, y lám. 17, figuras 7 y 8) corrige la descripción de Baczyñska en estos extremos: es especie muy polimorfa, hasta 180 mm. de longitud por 3 mm. de latitud; escolex de 0,374 mm. de diámetro con un rostelo de cerca 300 ganchos; testículos en número de 30 a 35 por anillo. En la lámina 17, fig. 8, representa la musculatura longitudinal de acuerdo con nuestros dibujos (fig. 2 lámina 3) y la descripción de Fuhrmann para su *D. volzii*.

El estudio de nuestros ejemplares nos ha dado los resultados siguientes: el escolex puede aparecer, según el estado de contracción del estróbilo y la posición de observación, bien como lo representa Megnin, sin cuello, por estar muy contraído merced a los músculos longitudinales poderosos que tiene (lám. 3, fig. 1), ya como los describen y figuran Fuhrmann, Baczyñska y Skrjabin, siendo los dibujos de este último autor los más aproximados a la realidad y de acuerdo con nuestra observación (lám. III, fig. 2); el rostelo, en todos los casos con cerca de 200 a 240 ganchos (hasta 300 según Skrjabin), agrupados en doble corona, siendo los menores de 10 μ de longitud (Fuhrmann para su *D. volzii*, Ransom, nosotros) y 13 μ en los mayores *(D. penetrans*, de Baczyñska, Ransom y nosotros) (1); las dimensiones variables del rostelo dependen ya de la edad del ejemplar, bien de su estado de conservación, y, preferentemente, según se halle o no desenvaginado, en este caso más estrecho y largo. (Fuhrmann), siendo más ancho y corto si está invaginado (Baczyñska.) Nuestros ejemplares poseen 14-15 filas de ganchos en los bordes de las ventosas; pero puede aparecer menor número de filas merced a su caducidad, que es constante en este género.

Parece un detalle anatómico importante y muy diferencial la musculatura descrita por Baczyñska; pero nos parece que sólo esquematizando e idealizando mucho un corte transversal, pueden verse las cuatro capas descritas en la *D. penetrans;* además, en los dibujos con que Skrjabin completa el estudio de la *D. penetrans,* conformes con nuestros cortes, tanto de *D. echinobothrida* tipo; es decir, con poros genitales muy irre-

(1) A nuestro modo de ver, las descripciones de Fuhrmann y Baczyñska se completan en este y otros extremos.

gularmente alternos, cuanto en la *var. bothrioplitis*, o sea con poros genitales unilaterales, aparecen los haces longitudinales tal y como fueron descritos por Fuhrmann en la *D. volzii*, y con buena voluntad pueden hacerse en la capa externa tres subzonas musculares que, con la interna, completen las cuatro a que se refiere Baczyñska; el número de fibras para los haces de la zona interna es en nuestros ejemplares de 12 a 30, siendo estos haces en todos los casos menos numerosos que los de la capa externa, de la que se hallan separados por algunas fibritas transversales (lámina III, fig. 5).

La bolsa del cirro representada por Baczyñska (fig. 13) está asimismo muy esquematizada; Skrjabin (lám. 17, fig. 7) la representa mejor, con las

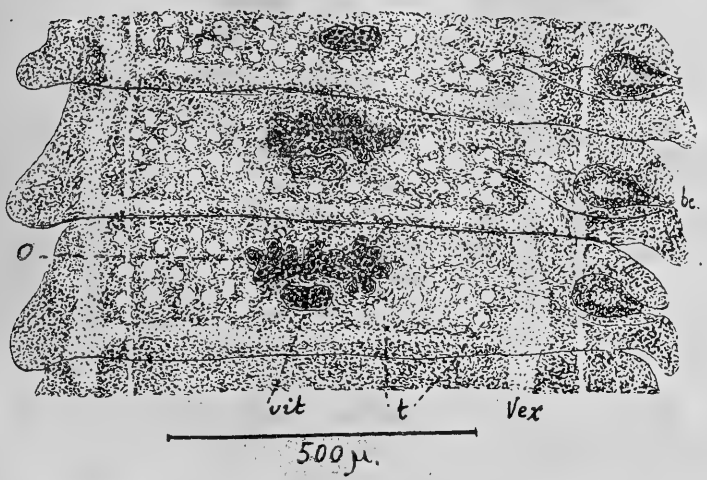


Fig. 1. — *D. echinobothrida*, proglotis sexuales: *o*, ovario; *vit.*, vitelógeno; *t*, testículos; *bc.*, bolsa del cirro, y *Vex.*, vasos excretores.

paredes vaginales revestidas en el interior de espinitas, a las que se refiere Fuhrmann en la *D. volzii* y nosotros hemos encontrado en todos los ejemplares. En cuanto a la organización especial que señala Baczyñska, diremos que ya Ransom (1904, pág. 65), al describir la *D. echinobothrida*, dice: «Cirrus pouch flask-shaped, 130 to 180 µ in lenght. Basalt portion globular or ovoide (de 124 µ longitud según su dibujo, fig. 52) surrounded by a thick layer (10 µ) of longitudinal mus de fibers, inside of which in a thick layes (50 to 20 µ) of transverse fibers. Neck of pouch measures 50 to 75 µ in length, by 15 to 20 µ in diameter»; es decir, que este cuello no es ni más ni menos que el *canal masculino* de que habla Baczyñska, nada excepcional en el género *Davainea*, pues hemos visto

disposición análoga en la *D. tetragona*, y Skrjabin (1914) lo dibuja en su *D. sartica* (lám. 16, fig. 3).

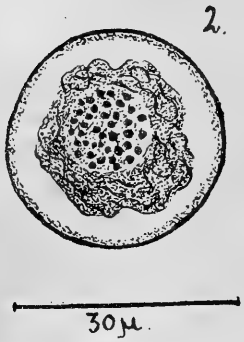


Fig. 2.—Huevo de la *D. echinobothrida* encerrando su oncosfera.

Fuhrmann, en la *D. volzii*, dice que existe una cloaca genital profunda adonde desemboca la bolsa del cirro piriforme, alargada (0,2 mm. de longitud); como vemos en nuestra figura 4 de la lámina III, en un mismo ejemplar aparece la bolsa como la dibuja Fuhrmann, cuando el cirro está retraído, o como lo hacen Baczyñska y Skrjabin si está en protracción, apareciendo entre ambos estados extremos muchos intermediarios (fig. 52, Ransom, 1904). En cuanto a la disposición de los poros, irregularmente alternando en series a derecha e izquierda del estróbilo, en la *D. echinobothrida* Megnin *(tipo)*, y unilateral para la *D. bothrioplitis*, *paraechinobothrida*, *volzii* y *penetrans*, no creemos deba concedérsele importancia en la distinción específica, de acuerdo con Ransom y Fuhrmann; nuestros estudios se han efectuado con material formado por unos ejemplares con poros genitales alternos (8-10 en un lado y 4-12 en otro) y otros unilaterales constantemente; en ambos casos se presentaban de modo indistinto todos los detalles enumerados anteriormente, apareciendo los escolex como los dibujados por Megnin, Baczyñska y Skrjabin; en un ejemplar muy curioso hemos visto a continuación del escolex y cuello una larga serie de proglotis con poros genitales unilaterales a la derecha, hasta los 15 milímetros del escolex, en cuyo sitio existían 14 anillos (fig. 3), en los cuales alternaban irregularmente, para desde este punto hasta el final del estróbilo, con anillos que inician el desprendimiento de la cadena (90 mm.), aparecer todos los poros unilaterales del lado opuesto a los primeros; el es-

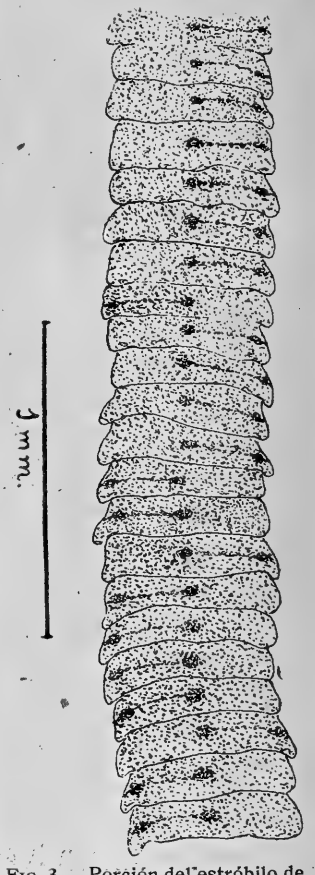


Fig. 3.— Porción del estróbilo de una *D. echinobothrida, var. bothrioplitis*, donde se altera la unilateridad de los poros genitales.

colex es como el dibujado por Skrjabin (lám. III, fig. 2), con cuello bien manifiesto; creemos que este caso demuestra suficientemente el escaso valor que tiene en el género *Davainea* el carácter de alternancia o unilateralidad de los poros genitales.

Fundándonos en las anteriores consideraciones, creemos que la *D. echinobothrida* Megnin, tal y como la describe Ransom (1904), indica el tránsito de especies con poros genitales unilaterales a los que los poseen alternos, debiendo admitirse en ella dos variedades: una, *D. echinobothrida* Megnin, 1881, *tipo,* con poros irregularmente alternos; otra, *D. echinobothrida* Megnin, 1881, *var. bothrioplitis* Piana, 1881, que tiene como sinónimos la *D. paraechinobothrida* Magalhães, 1898; *D. volzii* Fuhrmann, 1905, y *D. penetrans* Baczyñska, 1913, de poros genitales casi constantemente unilaterales; el ejemplar de transición entre ambas variedades, raro en verdad, es el indicado anteriormente.

Limitada de esta manera la especie, sus caracteres son:

CARACTERES.—Longitud total, hasta 250 mm.; latitud máxima, 1 a 4 milímetros; escolex (lám. III, figs. 1 y 2) de 250 a 450 μ de diámetro, provisto de un rostelo retráctil de 88 a 150 μ de diámetro, armado con una doble corona de 210 a 240 ganchos (quizá más en algún caso, hasta 300 según Skrjabin), que miden 13 μ los de la primera corona y hasta 10 μ en la segunda (lám. III, fig. 3, A); ventosas ovaladas de 90 a 200 μ de diámetro máximo, armadas en sus bordes por 10 a 15 filas de ganchos en forma de espina de rosal, siendo los mayores los situados en el borde externo, de 12 a 15 μ de longitud, y los menores, situados en el interior, sólo alcanzan 6 μ de longitud (lám. III, fig. 3, B, C); cuello bien corto y más grueso que el escolex, o largo, frecuentemente en la *var. bothrioplitis*, dependiendo estos aspectos del estado mayor o menor de contracción en los músculos longitudinales.

Estróbilo con los márgenes aserrados, y todos los proglotis mucho más anchos que largos, incluso los que están cargados de huevos y próximos a desprenderse de la cadena; estos últimos presentan en el medio un estrechamiento que les da una forma parecida a un bizcocho; la serie de estos segmentos deja entre cada dos un hueco mediano.

La musculatura está formada por músculos transversales (Mt.) poco desarrollados, y haces musculares longitudinales dispuestos en dos capas (lám. III, fig. 5): una interna de haces constituídos cada uno por 12 a 30 fibras, separada de la externa por algunas fibras transversales, y otra externa, cuyos haces, más gruesos, se disponen próximos a los anteriores, siendo bastante más numerosos que ellos, pero integrados por menos fibras (10-20), y desde éstos a las células subcuticulares se encuentran

aún algunos haces más finos (con 2 ó hasta 16 fibras) dispuestos en varias capas mal limitadas entre sí. En el parénquima cortical aparecen corpúsculos calcáreos elípticos de 8 μ de diámetro.

Poros genitales, ya alternando irregularmente *(especie tipo)* o unilaterales en todo el estróbilo *(var. bothrioplitis);* la bolsa del cirro es un saco piriforme más o menos alargado, de 130 a 200 μ de longitud, constituído por dos partes: una, ovoide, de 100 a 135 μ de longitud por 70 a 85 μ de diámetro, con paredes fuertemente musculosas formadas por una capa superficial (10 μ de espesor) de músculos circulares, y otra, subyacente, más gruesa (15 a 22 μ de grosor), de músculos que funcionan como retractores; otra parte se presenta a modo de cuello (canal masculino según Baczyñska) de 50 a 78 μ de longitud por 18-23 μ de diámetro, con paredes fuertes, constituídas por músculos anulares; en su interior se aloja un cirro, invaginado unas veces, otras semidesenvaginado, en cuyo caso pueden observarse muy bien las diminutas espinas que erizan su región terminal Testículos en número de 20 a 35, distribuídos a ambos lados de las glándulas femeninas, formando dos grupos, unidos entre sí mediante una sola fila de testículos post-femeninos; el diámetro de ellos oscila entre 39 y 43 μ. El ovario es lobulado, de 200 a 240 μ, y se sitúa en el medio del proglotis; detrás yace el vitelógeno, muy débilmente lobado, de 80 a 100 μ de latitud por 30-35 μ de longitud. La vagina, situada por detrás de la bolsa del cirro, y algo ventralmente con relación ella, carece de receptáculo seminal diferenciado; en su comienzo es musculosa, estando su pared interna revestida de espinitas quitinosas. Los huevos, una vez fecundados, pasan al útero, y pronto quedan libres aisladamente en el parénquima medular, para agruparse seguidamente en cápsulas parenquimatosas ovales de 90 a 150 μ de latitud, dispuestas aun por fuera de los tubos excretores, y que encierran cada una 8 a 12 huevos esferoidales (fig. 2) de 25 a 40 μ de diámetro, en cuyo interior aparece una oncosfera, de 10 a 14 μ de diámetro, envuelta en dos cubiertas, de las que la externa se presenta muy plegada en los cortes fijados y colocados, donde sólo pueden verse 3-4 huevos en cada corte de cápsula.

Ciclo evolutivo.—Desconocido; según Piana (1882), la larva *(Monocercus = Cysticercus bothrioplitis* Piana) se desarrolla en ciertos caracoles *(Helix carthusianella* y *H. maculosa).*

Animal que parasitan.—Intestino delgado del *Gallus gallinaceus* Pallas; *Columba livia?; Meleagris gallopavo* L. (según Skrjabin, 1914, *b).*

Distribución geográfica.—Cosmopolita.

Acción patógena.—La penetración de los escolex en la pared intes-

tinal se opera casi siempre de manera profunda, llegando y aun pasando de la capa submucosa intestinal, que reacciona en presencia del parásito, formando nódulos del tamaño de una cabeza de alfiler, perfectamente visibles al exterior del intestino; no obstante, son frecuentes los casos en los que la fijación se efectúa en la región mucosa intestinal tan sólo, no provocando las antedichas inflamaciones. Si el parasitismo es muy intenso, como ocurre a menudo, las gallinas se caquectizan y mueren, siendo una de las muchas epidemias que padecen tales aves domésticas.

Observaciones.—En Granada hemos encontrado este parásito con extraordinaria frecuencia (32 por 100), atacando intensamente a un mismo animal, donde hemos llegado a contar más de 1.000 ejemplares desde los estados más jóvenes (1 mm. long.), poco tiempo después de abandonar el estado larvario, hasta los más adultos, de 250 mm. de longitud; como se deduce de lo anteriormente indicado, tienen que haber sido varias y sucesivas las infecciones; es decir, que las gallinas atacadas han tenido que comer repetidas veces los animales intermediarios infectados, induciéndonos a pensar sean éstos algunos de los numerosos ectoparásitos sanguinícolas de la gallina; ninguna prueba experimental tenemos que nos permita sustentar tal creencia, que empezamos a estudiar ahora. En Madrid también hemos encontrado este parásito en dos ocasiones de ocho gallinas disecadas.

Además de las cuatro especies enumeradas, únicas que hemos encontrado en la región granadina, se conocen la *Davainea cohni* Baczyñska, 1913 (1912-1914, pág. 196, figs. 16 a 19), del Africa oriental, muy parecida a la *D. tetragona*, pero con dos coronas de ganchos, y la *Davainea vigintivasus* Skrjabin, 1914 (1914 *b*, pág. 250, figs. 1-6), del Brasil, caracterizada por su gran tamaño, los testículos muy numerosos (más de 150), las cápsulas parenquimatosas encerrando una sola oncosfera de gran tamaño, y la particularidad excepcional de poseer 20 canales excretores longitudinales, en lugar de cuatro, número normal en el género *Davainea* (1). Los caracteres más interesantes, suficientes para reconocer ambas especies, quedan resumidos en el siguiente cuadro comparativo.

(Laboratorio de Zoología de la Facultad de Farmacia en Granada.)

---

(1) La *Davainea polycalceola* Janicki (1912), del *Mus Muschenbrocki*, tiene seis tubos excretores longitudinales.

Detalles anatómicos citados por los varios observadores que describen como diferentes especies los diversos ejemplares de "Davainea echinobothrida„ Megnin y sus variedades, comparados con los obtenidos en nuestros estudios

NOMBRE..... OBSERVADOR..... O.....	D. echinobothrida Megnin 1882	D. echinobothrida Ransom 1904	D. bothrioplitis Piana 1882	D. paraechinobothrida Magalhaes 1898	D. volzii Fuhrmann 1905	D. penetrans Baczyñska 1912	D. penetrans Skrjabin 1914	D. echinobothrida tipo R. López Neyra 1920	D. echinobothrida var. bothrioplitis. R. López Neyra 1920
Longitud total.....	50 a 100 mm.	Hasta 250 mm	Hasta 200 mm	Difiere de la especie de Megnin sólo por el carácter constante de los poros genitales unilaterales.....	40-60 mm.	30 a 40 mm.	Hasta 180 mm	Hasta 150 mm	Hasta 230 mm
Latitud maxima.....	1 a 4 mm.	1 a 4 mm.	»		2 mm.	1,5 mm.	3 mm.	1 a 4 mm.	1 a 4 mm.
Diámetro del escolex.....	Cuboide.	250 a 450 µ.	350 µ.		450 µ.	352 µ.	374 µ.	250-450 µ.	250-450 µ.
Idem corona rostelar.....	?	100 a 150 µ.	?		88 µ.	104 µ.	»	88 a 150 µ.	88 a 150 µ.
Número de coronas.....	Dos.	Dos.	Dos.		Dos.	Dos.	Dos.	Dos.	Dos.
Ganchos que las integran....	100 (1).	Ca. 200	Aprox. a 200		Ca. 240	Ca. 240	240-300	200-240	200 a 240
Longitud de los ganchos.....	8 µ.	10 a 13 µ.	?		Los men., 10 µ	13 µ.	13 µ.	10 y 13 µ.	10 y 13 µ.
Ventosas: dimensiones.....	Grandes.	90 a 200 µ.	?		180 µ.	169 µ.	?	90 a 200 µ.	90 a 200 µ.
Filas de ganchos de ellos....	7	8-10	7-8		12-14	14-15	?	10-15	10-15
Dimensiones de los ganchos..	?	6 a 15 µ.	?		?	?	?	6 a 15 µ.	6 a 15 µ.
Longitud del cuello.....	0	Generalmente grueso...	Muy largo.		700 µ.	970 µ.	?	Corto.	Algo largo a veces.
Bolsa del cirro: dimensiones..	?	130 a 180 µ.	Pirifor. corta		200 µ.	163 por 78 µ.	163 por 78 µ.	130 a 200 µ.	130 a 190 µ.
Número de testículos en cada anillo.....	?	20 a 30	?		30	15-20	20-35	20- µ...	20-35 µ.
Diámetro de los testículos....	?	?	?		?	41,6 µ.	?	39 a 43 µ.	39 a 43 µ.
Núm. de huevos por cápsula..	6-7	6 a 12	En cápsulas.		8-12	En cap.	En cap.	8-12 (2).	8-12 (2).
Dimensiones del huevo.	90 µ.	25-50 µ.	?		?	?	?	25 a 40 µ.	25 a 40 µ.
Idem de la oncosfera.....	?	?	?		13 µ.	13-10,4 µ.	?	10 a 14 µ.	10-14 µ.
Poros genitales: su disposición en el estróbilo.....	Irreg. altern.	Irreg. altern., a veces unilaterales....	Unilaterales.	Unilaterales.	Unilaterales.	Unilaterales.	Unilaterales.	Irreg. altern.	Unilateral; a veces irreg. alteran al principio del estróbilo.
Cuello de la bolsa del cirro: longitud..	»	50 a 75 µ.	?	?	?	57 µ.	57 µ.	50 a 78 µ.	50-70 µ.
Localización del parásito y patología que ocasiona.....	Graves alteraciones intestinales...	Produce nódulos en la pared intestinal donde clava el escolex..	Produce nódulos y alteraciones graves en la pared intestinal.....	Produce nódulos pequeños y alteraciones profundas en la pared intestinal.....	?	El escolex penetra hasta la zona submucosa intestinal.....	Alguna vez como indica Baczyñska..	Producen nódulos y alteraciones profundas en las paredes intestinales donde clevan sus escolex.	
DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA.....	Francia.....	Europa, Asia, Africa, Norte y Sur de América....	Italia.....	Brasil.....	Asia.....	Africa oriental.....	Turquestán Ruso.....	Granada, Madrid.....	Granada, Madrid.

(1) Número erróneo según Rausom y Stiles, que debe ser cercano a 200.—(2) En cortes transversales sólo se observan, 3 a 4, como indica Baczyñska.

Davaineas parásitas intestinales del Gallus gallinaceus Pallas

ESPECIE	D. tetragona	D. cohni	D. cesticillus	D. echinobothrida	D. vigintivasus	D. proglottina
AUTOR	Molin	Baczyñska	Molin	Megnin	Skjabin	Davaine
AÑO	1858	1913	1858	1881	1914	1860
Longitud total	Hasta 250 mm.	20-30 mm.	Hasta 130 mm.	Hasta 250 mm.	250 a 300 mm.	500 a 4,048 µ.
Latitud máxima	1 a 4 mm.	1,7 mm.	1 a 3 mm.	1 a 4 mm.	Hasta 6 mm.	180 a 826 µ.
Diámetro del escolex	175 a 350	240 µ.	300 a 600 µ.	250 a 450 µ.		130-200 µ.
Idem corona rostelar	30 a 70 µ	33 µ.	130 a 322 µ.	88 a 150 µ.	El ejemplar original era incompleto, careciendo de escolex y cuello	60-85 µ
Número de coronas	Una.	Dos.	Dos.	Dos.		Dos.
Ganchos que forman la armadura rostelar	Ca. 100 (90-130)	Ca. 160	208 a 500	210 a 240, quizá a 300		44 a 95
Longitud de los ganchos	6 a 8 µ.	8 µ.	8 a 10 µ.	10 y 13 µ.		6,6 y 8,4 µ.
Ventosas: dimensiones	50 a 150 µ.	?	100 µ.	90 a 200 µ.		25 a 45 µ
Filas de ganchos de las ventosas	8-10 y hasta 12.	14	3	10-15		4-6
Dimensiones de los ganchos	3 a 8,5 µ.	?	?	6 a 15 µ.		5,4 a 8,6 µ
Cuello: longitud	750 µ a 10 mm.	1,62 mm.	Carece.	Nulo o hasta 1 mm.		Carece.
Bolsa del cirro: longitud	75 a 100 µ.	78 µ.	120 a 150 µ.	130 a 200 µ.	680 µ.	200 a 380 µ
Número de testículos en cada anillo	18-32	10-15	20-30	20-35	Más de 150	12 a 19
Diámetro de los testículos	46 µ	?	»	39 a 43 µ	»	28 a 30 µ
Número de huevos en cada cápsula	6 a 12	?	Uno.	8 a 12	Uno.	Uno.
Disposición de las cápsulas en los proglotis	Aun por fuera de los tubos excretores.	Aun por fuera de los tubos excretores.	Aun por fuera de los tubos excretores.	Aun por fuera de los tubos excretores.	Aun por fuera de los tubos excretores.	Aun por fuera de los tubos excretores.
Dimensiones del huevo	25 a 50 µ	?	36 a 42 µ.	25 a 40 µ.	?	28 a 33 µ
Idem de la oncosfera	10 a 14 µ	?	32-35 µ.	10 a 14 µ.	55 µ.	23 a 25 µ
Longitud de los ganchos de la oncosfera	5 a 6 µ.	?	17-22 µ.	?	18,5 a 19 µ	11 a 13 µ
Número de canales excretores longitudinales	4	4	4	4	20	4
Forma de los anillos cargados de huevos	Ovoide alargada.	Más anchos que largos.	Ovoide alargada.	En forma de bizcocho tendido.	Casi cuadráticos	Estróbilo con 2-5 anillos en la esp. tipo, 6 en var. dublanensis, hasta 9 en var. dubius.
Forma en el extremo del estróbilo	Moniliforme.	Cintiforme.	Moniliforme.	Cintiforme.	»	»
Distribución geográfica del parásito	Europa, Asia, América del Norte y Sur.	África oriental.	Cosmopolita.	Cosmopolita.	Brasil.	Europa, África, Australia, América del Norte y Sur.
Poros genitales	Unilaterales.	Unilaterales.	Irregularmente alternos.	Irregularmente alternos (tipo); unilaterales (var. bothrioplitis).	Irregularmente alternando.	Alternando regularmente.

BIBLIOGRAFÍA (1)

BACZYÑSKA (H.).—1912-1914. Etudes anatomiques et histologiques sur quelques nouvelles espèces de cestodes d'oiseaux. *Bull. Soc. Neuchatel. d. Scien. Nat.*, t. XL, págs. 187-239, 73 figs. (L. z.).

BLANCHARD (R.).—1891. Notices helminthologiques (2.ª serie). *Mem. Soc. zool. France.*, t. IV, págs. 420-489, con figuras en el texto (B. p. y B. p. i. b.).

FUHRMANN (O.).—1905. Über ostasiatische vogel-cestoden (Raise v. Dr. W. Volz). *Zool. Jahrb. Abt. System. etc.*, t. XXII, cuaderno 3.°, páginas 303-320, láms. X y XI (L. z.).

FUHRMANN (O.).—1918. Die Cestoden der Vögel. *Zool. Jahrb. Jena.* Suppl. X, págs. 1-232 (B. p.).

FUHRMANN (O.).—1919. Notes helminthologiques suisses. *Revue Suisse zool.*, t. XXVII, págs. 353-375, 1 lám. y 11 figs. en texto (B. p.).

GRASSI Y ROVELLI.—1888. Bandwürmerentwickelung. *I. Centralb. f. Bact. u. Parasit. II. Jahrg.*, t. I (III), págs. 173 (B. p.).

GRASSI Y ROVELLI.—1889. Embryologische Forschungen au Cestoden. *Centralb. f. Bact. u. Parasit.*, t. V, págs. 370-377; 401-410, 4 figs. (B. p.).

JANICKI (C.).—1902. Ueber zwei neue arten des Genus «Davainea» aus celebensischen Säugern. *Archiv. Parasitologie.* Paris, t. VI, págs. 257-292, 18 figs. (B. m.).

JOHNSTON (T.).—1912. Notes on some entozoa. *Proc. Roy. Soc. Queensland,* t. XXIV, pág. 63. *Extracto en Centralbl. f. Bakt. etc.* Referater, t. 59, 1914, pág. 301 (B. i. a.).

KOWALEWSKY (M.).—1895. Studya helminthologique. *I. Rozpr. wydz. matemat. przyr. Akad. Umoej. w. Krakow*, t. XXIX, pág. 359 (B. s. c. n.).

MAGALHÃES (P. S.).—1898. Deux nouveaux téniasde la poule domestique. Notes d'helminthologie brésilienne. *Archiv. de Parasitologie.* Paris, t. I, páginas 443-451, figs. 1-12 (B. m. y B. p.).

MAROTEL (G.).—1899. Sur deux cestodes parasites des oiseaux. *C. R. Soc. Biol.* Paris, t. I, pág. 935 (B. a.).

MEGGITT (F. J.).—1916. A contribution to the Knowledge of the tapeworms of the fouls and sparrows. *Parasitology*, t. VIII, págs. 390-410 (B. m. y B. p.).

MEGNIN (P.).—1881. De la caducité des crochets et du scolex lui-même chez les ténias. *C. R. Soc. Biol.* 7.e serie, t. II, págs. 124-127 (B. a.).

PIANA (G. P.).—1882. Di una nouva specie di tenia del gallo domestico («Taenia botrioplitis») e di un nouvo cisticerco delle lumachelle terrestri («Cys-

(1) Los trabajos indicados existen en los sitios anotados con las abreviaturas siguientes: B. p., Biblioteca particular nuestra; L. z., Biblioteca del Laboratorio de zoología de la Facultad de Farmacia de Granada; B. s. c. n., Biblioteca de la Sociedad de Ciencias Naturales de Madrid; B. m., Biblioteca del Museo de Ciencias Naturales de Madrid; B. a., Biblioteca del Ateneo de Madrid; B. i. a., Biblioteca del Instituto Alfonso XIII, de Madrid; B. p. i. b., Biblioteca particular de D. Ignacio Bolívar, en Madrid.

ticercus bottioplitis»). *Mem. Accad. d. sc. d. Istit. di Bologna,* 4.ª serie, t. II, págs. 387-395, slam. figs. 1-8 (B. s. c. n.).

Railliet et Lucet.—1899. Sur l'identité du «Dav. oligophora» Magalhães et du «Taenia cantaniana» Polonio. *Archiv. Parasit.* Paris, t. II, núm. 1, páginas 144-146 (B. m.).

Ransom (B. H).—1902. On «Hymenolepis carioca» (Magalhães) and «H. megalops (Nitzsch), with remarks on the clasification of the grup. *Tr. Am. Micr. Soc. Lincoln.* Nebr. (1901), t. XXIII, págs. 151-172, láms. 23-25. (B. p.).

Ransom (B. H.).—1904. Notes on the Spiny-suckered Tapeworms of Chickens. *U. S. Depart. of. agricult. Bureau of animal industry.* Bull. núm. 60, páginas 55-69, con figs. (B. p.).

Ransom (B. H.).—1909. The taenivid cestodes of North-American Birols. *Smiths. Instit. U. S. Nat. Museum.* Bull. núm. 69, págs. 1-141, con figs. (B. p. y L. z.).

R. López Neyra (C.).—1916. Notas helmintológicas (1.ª serie). *Bol. R. Soc. Esp. H. Nat.* Madrid, t. XVI, págs. 457-462.

R. López Neyra (C.).—1918. Idem íd. (2.ª serie). Idem íd. íd., t. XVIII, páginas 145-155.

R. López Neyra (C.).—1920. Idem íd. (3.ª serie). Idem íd. íd., t. XX, páginas 75-90, todos en (B. s. c. n. y B. p.).

Skrjabin (K. I.).—1914, a. Vogelcestoden aus Russisch Turkestan. *Zool. Iakrb. Abt. Syst. cte.*, t. XXXVII, cuaderno 5.°, págs. 411-492, lám. 27 (L. z.).

Skrjabin (K. I.).—1914, b. Zwei neuen cestoden der Hausvögel. *Zeitschr. f. Infektkr. cte. d. Haustiere.* Bull. 15, págs. 249-260, con figs. 1-9 (B. i. a.).

Stiles and Hassall.—1896. Tapeworms of poultry. *U. S. Depart. Agricul. Bureau of animal industry.* Bull. núm. 12, págs. 1-88, lám. 21 (B. p.).

Sweet.—1910. Some new and nurecorded endoparasites from australian Chickens. *Proc. R. Soc. Victoria N. S. Melbourne.* t. XXIII, págs. 242-256, láms. 31-35 (B. p.).

EXPLICACIÓN DE LAS LÁMINAS

(Los aumentos están indicados con sus respectivas escalas)

LÁMINA I

FIGURAS 1 A 6.—*Davainea tetragona* Molin.

Figura 1, escolex visto de perfil; figura 2, escolex visto algo oblicuamente; figura 3, *A. B.* ganchos del rostelo; *C.* ganchos mayores de las ventosas; *D.* ganchos menores de las mismas; figura 4, un anillo de los últimos del estróbilo, lleno de cápsulas parenquimatosas con huevos; figura 5, bolsa del cirro y comienzo de la vagina; figura 6, huevo encerrando la oncosfera.

FIGURAS 7 A 9.—*Davainea proglottina* Davaine.

Figura 7, escolex: figura 8, *A.* ganchos del rostelo; *B.* ganchos mayores de las ventosas; *C.* ídem menores; figura 9, tercer anillo del estróbilo mostrando las glándulas masculinas y femeninas.

LÁMINA II

FIGURAS 1 A 3.—*Davainea proglottina* Davaine.

Figura 1, especie tipo entera; figura 2, armadura de las ventosas; figura 3, cápsula encerrando la oncosfera.

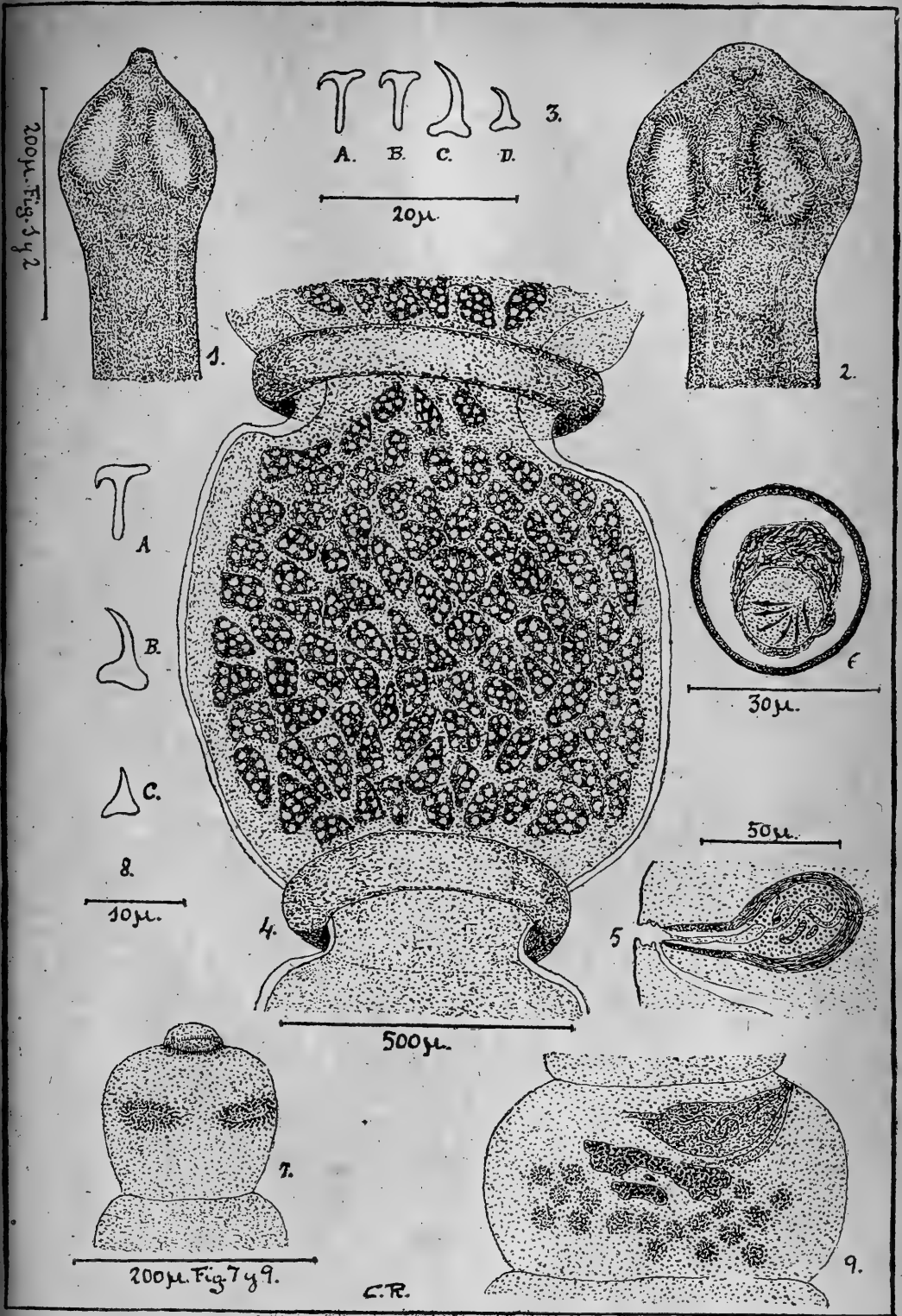
FIGURAS 4 A 7.—*Davainea cesticillus* Molin.

Figura 4, escolex con el rostelo desenvaginado (*r*) y adherido a un trozo de mucosa intestinal (*ep. i*); *v*, ventosas; figura 5, gancho del rostelo; figura 6, anillo sexual; *B. c.* bolsa del cirro; *v*, vagina; *t*, testículos; *o*, ovario; *vit*, vitelógeno; figura 7, cápsula parenquimatosa encerrando un huevo y su oncosfera.

LÁMINA III

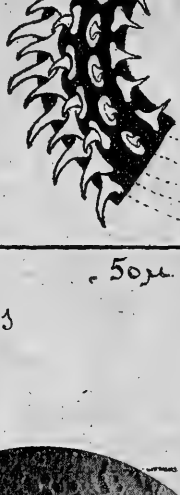
Davainea echimobothrida Megnin.

Figura 1, escolex visto de perfil; figura 2, escolex visto algo oblicuamente; figura 3, *A*, ganchos del rostelo; *B* y *C*, ganchos mayores y menores, respectivamente, de las ventosas; figura 4, parte de un trozo de estróbilo, presentando las bolsas del cirro, ya con el cirro retraído o propulsado; figura 5, corte transversal de un anillo maduro mostrando las dos capas de haces longitudinales; *Ct*, cutícula; *Sc*, subcutícula; *Ml*, haces musculares longitudinales; *Mt*, músculos transversales; *Pm*, parénquima medular; *C*, cápsulas parenquimatosas; *H*, huevos; *O*, oncosfera.



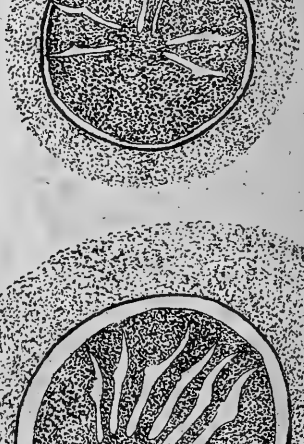
lam. I. Figs. 1 a 6. Davainea tetragona. Figs. 7 a 9. Davainea proglottina.

1 m.m.

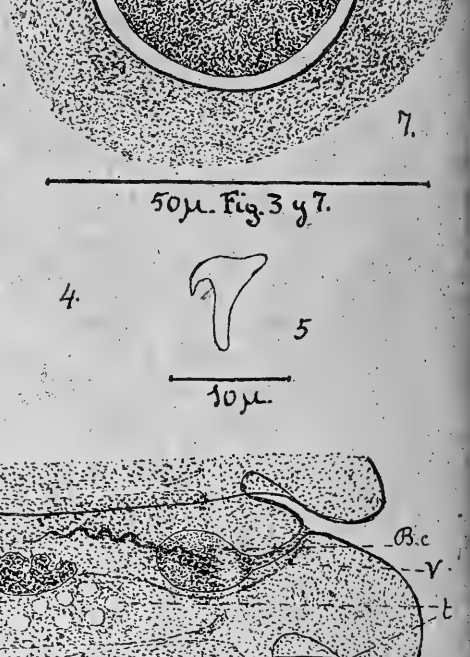


50 μ.

1



3.

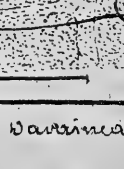


7.

50 μ. Fig. 3 y 7.

250 μ.

4.



5

10 μ.

6.

500 μ.

C. R.

Lam. II Figs. 1-3 Davainea proglottina - Figs. 4-7 Davainea cesticillus

Lam. III.

Navarinea echinobothrida.

Enumeración de los curculiónidos de la Península Ibérica e Islas Baleares

por

Luis Iglesias Iglesias

El asunto que me propongo desarrollar es el de la distribución geográfica de los curculiónidos en la Península Ibérica e Islas Baleares, para lo que he de hacer la recopilación de los trabajos publicados sobre este particular en los Boletines de las Sociedades de Historia Natural europeas y en las obras de los naturalistas españoles y extranjeros que se han ocupado en el estudio de esta familia de Coleópteros, desde el año 1851 hasta la fecha actual.

La necesidad de ir haciendo catálogos metódicos de los distintos órdenes de insectos es lo que me ha movido a realizar este trabajo, para sobre él poder hacer las correcciones de sinonimias y localidades que varias veces se han equivocado en los distintos trabajos; los cuales, las más de las veces, no son más que relaciones de excursionistas realizadas por las distintas regiones españolas, sin que los insectos en ellas enumerados guarden el orden científico necesario para su estudio racional.

He seguido, para la enumeración de los géneros y especies, el orden adoptado en el Catálogo de los Coleópteros de Europa de los autores Heyden, Reitter y Weise, publicado en el año 1906. por ser el más moderno que poseemos; y siguiendo dicha obra he colocado algunas especies en géneros distintos a los en que se hallaban citadas, por considerarse así en el Catálogo mismo.

Acompaña a cada cita de localidad uno o varios números, que son el o los correspondientes al trabajo o trabajos en que se cita la aludida especie cuya enumeración va al final de esta Memoria.

Los nombres de las especies que van escritos en letra cursiva son las sinonimias del nombre de la especie que los antecede.

Sólo me resta, antes de terminar este prólogo, hacer constar mi profundo reconocimiento y gratitud hacia los entomólogos señores Bolívar

(don Ignacio y don Cándido), que me han ayudado grandemente en la realización de este trabajo, poniendo a mi disposición las obras necesarias y resolviéndome las dudas que se me ofrecían con el acierto y amabilidad en ellos peculiar.

Laboratorio de Entomología del Museo de Madrid, 1916.

CURCULIONIDAE

OTIORRYNCHINAE

OTIORRYNCHUS Germar

Brachyrrhinus Bedel

meridionalis *Gyllh. (oleœ* Stierl).

Santa María; junio (Mallorca) (Moragues), 111. Andalucía (Waltl), 129. Urgel (Blachas), 7. España, 140, 150.

auropunctatus *Gyllh.* (*fossor* Boh.; *Lafertei* Stierl.)

San Genis (Barcelona) (Cuni), 32. Asturias, 89.

pyrinaeus *Gyllh.*

León, 92, Reinosa (Santander) (Uhagón), 147. Puerto Pajares (Champión), 147.

caunicus *Stierl. (amputatus* Chevr).

Moncayo (Fuente), 84. Moncayo (Navás), 65. Moncayo (Champión), 21. España, 140-150.

Jaënensis *Stierl.*

Sierra de Jaén, 140. España, 150.

truncatellus *Graëlls.*

Rosas (Gerona) (Cuni), 31. España, 140-150. La Granja (Van-Volsem, 148-92. Pérez, 147. Champión, 22). Moncayo (Pérez), 147.

montigena *Mars. (montanus* Chevr).

España, 150.

hungaricus *Boh. (v. lugdinensis* Boh).

Barcelona; en los Quercus (Cuni), 32.

sulcogemmatus *Boh.*

Sierra Nevada (Rosenhauer), 129. Andalucía, 140-150.

navaricus *Gyllh (intricatus* Stierl).
Pirineos, 140-150.

sparsiridis *Reitt.*
Asturias, 150.

Reynosae *Bris.*
Reinosa (Santander) (Brisout), 12. Norte de España, 140-150. Asturias, 89. Reinosa; junio. Soto de campo (Uhagón), 147.

hispanicus *Stierl.*
España, 140-150. Norte de España, 139. Aizcorry (Uhagón), 147.

Perez; *Stierl. (pilicornis* Chevr).
León, 92. España, 140-150. Galicia (Pérez), 139.

Ehlersi *Stierl.*
Asturias, 140-150.

dentipes *Graells.*
España; cordillera Carpetana, 140. España, 150. Béjar (Salamanca), Carayo (Champion), 20-23. La Granja, junio (Uhagón), 147.

collectivus *Reitt.*
España, 150.

asturiensis *Chevr.*
Lugo, 92. La Robla (León), 92. Asturias, 140-89-150. Puerto Pajares (Champión), 22.

areolatus *Stierl.*
Norte de España, 140. España, 150.

validus *Stierl.*
Guadarrama, 140. España meridional, 150.

Gestchmanni *Stierl.*
Asturias, 140-89-150.

squamifer *Boh.*
Menorca; mayo, junio (Cardona), 16.

Paulinoi *Stierl.*
Portugal, 150.

sordidus *Stierl.*
España, 150.

fraternus *Stierl.*
España, 140-150.

decorus *Stierl.*
Jaén, 140-150.

longiusculus *Stierl.*
España, 150.

affaber *Boh.*
España, 140-150. Badajoz; debajo de las piedras; abril, mayo (Uhagón), 146. Sevilla (Calderón), 106. Algeciras (Rosenhauer), 129.

nevadensis *Stierl.*
Sierra Nevada, 150.

rugosostriatus *Goeze. (rugosissimus* Villers; *scabrosus* Marsh.
Toledo, 92. Madrid. La Granja (Uhagón), 147.

ligneus *Olio. (scabridus* Steph; *gallicanus* Gyllh).
Andalucía (Waltl), 129.

malefidus *Gyllh. (planidorsis* Fairm).
Pirineos, 150.

v. Noui *Fairm.*
Pirineos catalanes (Cuni y Martorell), 70.

Johannis *Stierl.*
Asturias, 140-150.

dubius *Ström. (maurus* Gyllh; *nodosus* O; *adcitus* Germ).
Calella (Barcelona) (Cuni), 33.

jugicola *Stierl. (silvestris* Chevr).
Asturias, 140-89-150. Santander (Pérez), 147.

grossiipes *Chevr.*
Norte de España, 140. Arvás, Pajares (Asturias), 24.

cantabricus *Seoane.*
Ferrol, 90-150.

arcticus *O. (alpinus* Richt; *laevigatus* Gyllh).
Portugal, 150. Nuria (Barcelona) (Xaxarss), 151.

a. blandus *Gyllh.*
Portugal, 150.

monticola *Germ.*
Cerdaña (Cataluña) (Cuni), 29. Asturias, 89.

singularis *L. (picipes* F; *granulatus* Herbst.
Alsazua. Reinosa. Soto de Campo (Uhagón), 147.

lugens *Germ. (impressipennis* Brull; *scalptus* Gyllh; *tricarinatus* Chevr).

España (Leseleuc), 26.

gemmatus *Fabr.*

Barcelona; en los Quercus (Cuni), 32.

protensus *Stierl.*

Asturias, 89-150.

chrysocomus *Germ.*

Cerdaña. Barcelona; en los Quercus (Cuni), 29-32.

intrusicollis *Rosh.*

Sierra de Ronda (Rosenhauer), 129. Andalucía, 150.

cribricollis *Gyleh.*

Algeciras (Rosenhauer), 129. Baleares, 64. Menorca; mayo, junio (Cardona), 16.

setiger *Walltl.*

Andalucía Waltl, 129.

valdemosae *Schauf.*

Baleares, 64-140-150. Palma. Son Suñer. Manacor; mayo, en los arenales (Moragues), 110.

miramarae *Schauf.*

Baleares, 64-140-150. Palma. Son Suñer. Manacor; en los arenales junto a las raíces de las plantas (Moragues), 110.

frigidus *Stierl.*

España meridional (col. Dejean), 150-138.

ovatus *L. (rufipes* Scop).

Moncayo (Champión), 21.

planopthalmus *Heyd.*

Güejar (Granada), 92. Sierra Nevada, 140-150.

tumefactus *L.*

Milagro (Gorriz), 87.

parvicollis *Gyllh.*

Málaga (Rosenhauer), 129.

CAENOPSIS Bach

Waltoni *Boh. (maderensis* Pic).

Asturias, 89

PERITELUS Germar

quadraticollis *Desbr.*
Murcia (Paul Mathieu), 68-150.

Schonherri *Boh.*
Urgel (Blachas), 7.

Crémieri *Boh. (tenuicornis* Schauf).
Urgel (Blachas), 7 Baleares, 140-150.

mononychus *Seidl.*
España, 135-150. Cataluña, 135.

hybridus *Seidl.*
España meridional, 150.

globulicollis *Seidl.*
España meridional, 150. Alicante, 140. Torre den Pau (Mallorca) (Moragues), 110.

Susanae *Seidl.*
España, 140-150. Granada; Sierra Susana, 135.

senex *Boh. (Marqueti* Gaut.)
Rovas (Gerona) (Cuni). 31. Cariñena (Gorriz), 87.

sphaeroides *Germ. (grireus* Seidl).
Besós (Barcelona) (Zariquiey), 152.

Gougeleti *Seidl. (hispanus* Chevr).
Andalucía, 150. Jaén (Seidlitz), 147.

adusticornis *Kies.*
San Genis y Horta (Barcelona) (Cuni), 32.

Kiesenwetteri *Seidl.*
Andalucía, 140-150. Sierra de Jaén, 135.

necessarius *Gyllh.*
San Genis (Barcelona) (Cuni), 32. Palma. Torre den Pau (Mallorca); junto a las raíces de las plantas que crecen en la arena; primavera (Moragues), 111.

rusticus *Boh.*
Ribazos del Besós y Llobregat (Barcelona) (Cuni), 32.

balearicus *Desbr.*
Baleares (Moragues), 46.

parvulus *Seidl.*
Caldas de Monchique (Van Volnem), 148.

brevirostris *Bris.*
Aranjuez, 12.

CYRTOLEPUS Desbrochers

Moraguesi *Desbr.*
Baleares, 150.

DESBROCHERSELLA Reitter

baetica *Schauf.* (*rhinolophus* Seidl).
España meridional, 150. Andalucía, 140.

castilliana *K.*
España meridional, 150.

MYLACUS Schönhen

haematopus *Rosh.* (*rubripues* Marsh).
Andalucía, 140.

PHYLLOBIUS Schönhen

pri *L.* (*v. irroratus* Seidl).
Andalucía. Sierra Susana, 136.

xanthocnemus *Kies.*
España. Pirineos, 140.

pellitus *Boh.*
La Granja; en las encinas (Perris), 115.

squamosus *Bris.*; hirtus *Seidl* (*squarrosus* Desbr).
España, 140-150. Cuenca (Martínez), 103. Madrid (Lethierry), 12. Jaen; en los Tamarix, 136.

tuberculifer *Chevr.*

España, 140-150. Escorial (Van Volxem), 148. Salamanca (mayo) (Redondo), 118. Escorial, Guadarrama, Avila, Béjar, Peña de Francia, Alberca, 136. Asturias, 89. Canales de la Sierra (Logroño), Moncayo, Vigo, Casayo, Puerto Pajares (Champion), 21, 23, 22. Ciudad Rodrigo; junio. Escorial; mayo (Celestino). Salamanca (Rodrigo). Soto de Campo; junio. Madrid (Uhagon), 147.

betulae *Fabr.*

San Gervasio (Barcelona) (Cuni), 32.

oblongus *L.*

Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92. Granada (Rosenhauer), 129.

pomonae *Oliv.*

Cataluña; la larva vive en la flor del serbal (Cuni), 28. Santa Fe y Cadrete (Zaragoza) (Laguna), 97. Brihuega (Guadalajara) (Navás), 112. Cartuja (Melón), 107. Moncayo (Navás), 65.

sinuatus *Fabr.*

Roras (Gerona). Márgenes del Besós (Barcelona) (Cuni), 31-32.

candidatus *Perris.*

La Granja; en las encinas (Perris), 115.

BRACHYDERINAE Stierlin

POLYDROSUS Germar

setifrons *Duv.*

España, 141. Badajoz; abril, mayo, Olivenza. Escorial (Uhagon), 146-147. Cima del Tibidabo (Cuni), 32. Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92. Guéjar (Granada). Portugal (Mada de Bussaco), 92. Madrid; mayo. La Palma (Martínez), 147. Béjar (Salamanca). Canales de la Sierra (Logroño). Moncayo (Vigo). La Granja (Champion), 22.

lusitanicus *Chevr.*

Portugal (Leseleuc), 26, 150.

murinus *Gyllh.*

San Genís. Calella (Barcelona) (Cuni), 32-33.

pubescens *All (Javeti* Desbr).

España, 150.

tibialis *Gyllh (senex* Chevr; *candidatus* Perris).

Aranjuez; junio (Uhagon), 147.

asturiensis *Chevr.*
Asturias, 141.

brevipennis *Kirsch.*
España, 150. Asturias, 141.

Martinezi *Perez.*
112, 65. Cartuja (Melón), 107. Madrid (Val Volxem), 148. Madrid.

coruscus *Germ.*
Escorial, Aranjuez; mayo (Uhagón), 147.

xanthopus *Gyllh.*
España, 141-150. Madrid, Escorial, La Granja, Guadarrama (P. Arcas), 153. Brihuega (Guadalajara), Moncayo (Navás).

flavipes *Deg. (Gyllenhali* Desbr.)
Cerdaña, Orillas del Besós (Cuni), 32. Milagro (Górriz), 87.

dilutus *Motsch (curtulus* Bris; *pallidiventris* Desbr.)
España, 141-150. Cartagena, 35-15. Salamanca; julio (Redondo), 118.

ibericus *Stierl.*
España, 141-150.

intertitialis *Perris (aceris* Chevr.); hispanicus *Desbr.*
España, 150. Elvas, Olivenza (Badajoz); abril, mayo; sobre los Cistus (Uhagón), 146-147. Madrid (Van Volxem), 148. Salamanca; mayo (Redondo), 118. San Boy (Cataluña) (Zariquiey), 152. Madrid, Ciudad Rodrigo (Celestino), 147.

impresifrons *Gyllh.*
Elvas, Olivenza (Badajoz); abril. Aranjuez, Escorial (Uhagón), 147. Barcelona, Orillas del Besós (Cuni), 32. Lanjarón (Granada), 92. Salamanca; mayo (Redondo), 118. Moncayo (Fuente), 84. Canales de la Sierra (Logroño) (Champion), 21.

a. flavovirens *Gyllh.*
Calella (Barcelona) (Cuni), 33.

subglaber *Desbr.*
España, 141-150. Güejar (Granada), 92.

v. variegatus Desbr.
España, 141. Leiria (Van Volxem), 148. Güejar, 92.

chrysomela *Ol. (maragdulus* Fairm.; *maragdinus* Stierl.)
España, Portugal, 150. Escorial (Uhagón), 147.

v. Volxemi Tourn.
Portugal, 141-150. Leiria, Sagres, Cintra (Van Volxem), 148.

confluens *Steph. (chrysomela* Gyllh.; *perplexus* Gyllh.)
Portugal, 150. Badajoz, Elvas; abril, mayo. Olivenza, Soto de Campo, Escorial, La Granja (Uhagón), 146-147. Guadarrama (Van Volxem), 148. Sierra de la Estrella, 92. Béjar (Salámanca), Canales de la Sierra (Logroño) (Champion), 20-21.

fuscoroseus *Desbr (roseus* Tourn.)
Andalucía, 45, 141, 150.

alveolus *Desbr.*
España meridional, 150. Güejar (Granada), 92.

cervinus *L. (messor* Hrbst.; *Ballioni* Lind.; *grisescens* Rey.)
Barcelona, Orillas del Besós, Calella (Cuni), 32-33. Sierra Nevada (Rosenhauer), 129. Moncayo (Champión), 21.

pilosus *Gredler (binotatus* Thoms.; *melanosticus* Chevr.; *arvenicus* Desbr.
Palencia (Barras), 3.

Bohemani *Kies.*
España, 150. Montserrat, 141.

armipes *Brull.*
Cataluña, Barcelona; Orillas del Besós, Calella; en las ramas de los chopos (Cuni), 30, 32, 33.

affinis *Chevr.*
España, 141.

mixtus *Stierl.*
Portugal, 119-152.

pilosulus *Chevr (mollis* Boh.; *hirsutulus* Kies.; *alampis* Gozis.)
España, Portugal, 150. Sevilla (Calderón), 106. Monchique, Santa Clara (Van Volxem), 148. Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92. Aranjuez; abril. Madrid, Salamanca; junio (Rodrigo), 147.

Leucaspis *Boh. (suturellus* Chevr.)
España, 141.

tereticollis *Deg. (undatus* F.)
Alsasua; junio (Uhagón), 147.

prasinus *Ol. (planifrons* Gyllh.; *Bohemani* Gozis.)
Barcelona, Orillas del Besós (Cuni), 32.

pterygomalis *Boh.*

Bilbao; junio. Reinosa; junio. Madrid (Uhagón), 147.

punctatulus *Bris.*

España. 141. La Granja, Reinosa (Brisout), 12.

luctuosus *Desbr.*

España, 141.

CONOCETUS Desbrochers

Desbrochersi *Stierl.*

Cartagena, 141.

SCYTHROPUS Schönhen

glabratus *Chevr (nodicollis* Chevr.)

España, 141-150. España, Portugal (Desbrochers), 50. Madrid (Van Volxem), 148. Escorial, Madrid; mayo. Las Navas; junio (Uhagón), 147.

squamosus *Kies (argenteolus* Chevr.)

Cuenca (Martínez), 103. España, 50, 141, 152. Portugal, 50. Junquera (Rosenhauer), 129. Portillo de Guadalaviar (Champión), 19.

Javeti *Desbr.*

Baleares, 64, 141, 150.

v. balearicus Schauf.

Baleares, 50. Mallorca; sobre los pinos, primavera y verano (Moragues), 110.

dentipes *Seidl.*

España meridional, 150. Andalucía, Sierra de Jaén, 50, 141, 136.

CHILONEUS Schönhen

Chevrolati *Tourn.*

Portugal, 141-150.

SCIAPHILUS Stephens

costatulus *Kies.*

España, 141. Pirineos (Desbrochers), 147.

asperatus *Bonds. (muricatus* Fabr.)

Palma (Mallorca); mayo (Moragues), 111.

PLEURODIRUS Chevrolat

carinula *Ol. (cristatus* Graëlls; *lineola* Chevr.)

España. Portugal, 150. Escorial (Van Volxem), 148. La Granja; sobre las encinas (Perris), 115. Béjar (Salamanca), Canales de la Sierra (Logroño), Vigo, Pontevedra (Champión), 20, 21, 23. Escorial; mayo. Hoyo del Manzanares; mayo. La Granja; junio (Uhagón), 147.

Frairmaire *Kies. (ovipennis* Bris.)

España, 141-150. Garriga (Cataluña). Calella (Barcelona (Cuni), 30, 33.

BRACHYSOMUS Stephens

Platytarsus Schnöherr

ebeninus *Chevr.*

Pajares (Asturias) (Getschmann, 24.

setulosus *Boh. (hirtus* Boh.; *Bensae* Stierl.)

Asturias, 89.

BARYPITHES Duval

Exomias Bedel

indigens *Boh.*

Portugal, 141, 150, 155. Coimbra, 92.

sulcifrons *Brh. (rufipes* Duv.; *meridionalis* Rey.; *rhytidiceps* Chevr.)

España, 141, 150, 155. Pajares (Asturias), 24. Béjar (Salamanca),

Casayo (Champión), 20-23. La Granja (Van Volxem), 148. Escorial. Peñalara; mayo (Uhagón), 147.

v. asturiensis Kies.

Asturias, 137-150.

v. andalusicus Seidl.

Andalucía, 150.

cinerascens *Rosch.*

Andalucía, 150-155.

hispanus *Form.*

España (col. Dejeán), 76

OMIAS Schönherr

forticornis *Boh.*

Barcelona, debajo de las piedras, en los sitios húmedos. (Cuni), 32.

cinerascens *Rosh.*

Sierra Nevada (Rosenhauer), 129.

castilianus *Dan.*

Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 78-155.

STROPHOSOMUS Stephens

melanogramus *Forst. (coryli* F.; *i llibatus* Boh.; *obesus* Thoms.; *fagi* Chevr.

España, 141. Barcelona, orillas del Besós (Cuni), 32. Sierra Nevada (Rosenhauer), 129. Asturias, Moncayo (Champión), 21. Soto de Campo, Reinosa (Uhagón), 147.

erinaceus *Chevr.*

España, 141-150. Castilla, 137. La Granja, 148. Escorial, Guadarrama, 136. Béjar, Canales, Moncayo, Casayo, La Granja (Champión), 20, 21, 22. Escorial, La Granja, Avila (Uhagón), 147.

globosus *Stierl.*

España, 141-150.

palearius *Pérez.*

España, 141-150. Moncayo (Pérez), 104.

affinis *Stierl.*
Canales de la Sierra (Logroño) (Champión), 21.

tubericollis *Fairm.*
Barcelona, torrentes del Badalona (Cuni), 32. Alsasua (Uhagón), 147.

globulus *Seidl.*
España, Portugal, 141-150. Lugo, Coimbra, León, Brañuelas, 92.

picticollis *Seidl.*
España. 141. Andaiucía, 150. Jaén, 136. Moncayo (Champión), 21.

areolatus *Desbr.*
España meridional, 150. Andalucía, 48.

constrictus *Seidl.*
Andalucía (Sierra de Alpacar), 136, 141, 150. Güejar (Granada), 92.

alticola *Seidl.*
Andalucía, 141. Sierra Nevada, 136-150.

puncticollis *Tourn.*
España, 141-150.

aureolus *Chevr.*
España, 150. Arvas, Asturias, 24.

cristatus *Boh.*
España, 141-150. Sierra Nevada (Rosenhauer, 129. Cáceres (Uhagón), 147.

faber *Hrbst. (pilosellus* Gyllh.)
Moncayo (Champión), 21.

ebenista *Seidl.*
España, 141-150. Castilla, Aragón, 92. Escorial (Uhagón), Miranda (E. Simón), 147, La Granja (Champión), 22.

pusillus *Stierl.*
Sur de Portugal, 141-150.

lateralis *Payk. (limbatus* Fabr.)
Soto de Campo (Uhagón), 147.

Reitteri *Stierl.*
España meridional, 150. Andalucía, 141.

veladoi *Perez.*

España boreal, 141-150. Santiago de Compostela (Velado), 114.

formosus *Seidl.*

Portugal, 141-150. Sierra de la Estrella, 92.

retusus *Marsh. (oxyops* Boh.)

Portugal (Mada de Bussaco), 92-150. España, 141. Lugo, 92. Vigo, Carayo (Champión), 23. Villa, Oviedo (P. P. Uhagón), Miranda de Ebro (Simón), 147.

monachus *Seidl.*

Granada, 136, 141, 152.

canus *Chevr.*

España meridional, 150. Sierra Nevada, 24.

puberulus *Chevr. (huelvanus* Kirsch.; *depresus* Tourn.; *elongatus* Martínez).

España meridional, 141-150. Huelva (Sierra Morena), 24. La Palma (Huelva) (Martínez), 104. Badajoz (Uhagón), 146.

pellitus *Kirsch.*

España meridional, 150. Andalucía, 141.

ovulum *Seidl. (flavipes* Chevr.)

España boreal, 141-150. Galicia, León, Brañuelas, 92. Asturias, 89. Vigo, Barco (Orense), Brañuelas (León) (Champión), 23.

sagitta *Seidl.*

España, 141-150. Valencia, 92.

Laufferi *Flach.*

España (José Daniel), 93.

squamulatus *Hrbst.*

Sarriá, San Genís (Barcelona) (Cuni), 32.

assoi *Perez.*

Moncayo (Pérez), 150.

STROPHOMORFHUS Seidlitz

porcellus *Schönh, (hispidus* Boh.)

Baleares (Estelrich, Moragués y Capdebou), 64. Menorca, junio (Cardona), 16.

EUSOMUS Germar

maragdulus Fairm.

Vigo (Champión), 23.

BRACHYDERES Schönherr

lusitanicus *Fabr.* (*signatus* Waltl.; *aurovitatus* Fairm.)

España, Portugal, 141-150. Portugal (Fairmaire), 71. Lisboa, Mondego, 92. Cerdeña, Barcelona, sobre el Pinus (Cuni), 29-32. Badajoz, sobre los Cistus en flor, mayo. Escorial, La Granja (Uhagón), 146-147. Valverde (Calderón), 106. Andalucía (Waltl), 129. Canales de la Sierra (Logroño), Pontevedra, Vigo, Barco, La Granja (Champión), 21, 22, 23. Murcia (M. Gurrao), 68.

suturalis *Graëlls.* (*circuncinctus* Chevr.; *cintellus* Chevr.; *insularis* Pic.)

España, 141-150. Cuenca (Martínez), 103. Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 78. Córdoba, 25. Viana (Valladolid); en los pinos Chevrolat), 25. Portillo de Guadalaviar, Puerto de Losilla, 19. Baleares, 64. Mahón; junio (Cardona), 16. Navacerrada, Las Navas, Torrelodones; mayo (Uhagón), 147. Navalperal (Champión), 22.

lineolatus *Fairm.*

Andalucía, 141-150. Andalucía (Fairmaire), 68. Badajoz; sobre los Cistus en flor, frecuente, mayo (Uhagón), 146.

marginellus *Graëlls.* (*scutellaris* Seidl.)

España, 150. Guadarrama, Badajoz, Viña de los Matos; en los Cistus en flor. Cascaes (Uhagón), 146-147. Salamanca, junio (Redondo), 118. Olivenza, Ávila (Silvela), 147.

illaesus *Boh.* (*grisescens* Fairm.; *apicalis* Chevr.; *sparsutus* Fairm.

España, 141-150. Portugal, 150. Andalucía (Waltl), 129. Escorial (Reiche), 25. Lisboa (Coquerel), 68. Sagres, Santa Clara (Van Volxem), 148. Andalucía (Fairmaire), 68. Cascaes (Uhagón), 147.

incanus *L.* (*lepidopterus* Gyllh.; *sebandus* Fairm.

Garriga (Cataluña). Empalme (Gerona), 30-31. Moncayo (Fuente), 84. Moncayo (Navás), 65. Béjar (Salamanca), Vigo, Pontevedra, La Granja (Champión), 20, 22 y 23.

v. gracilis Boh. *(alboguttatus* Chevr.; *Brucki* Tourn.; *Heydeni* Tourn.)
España, Portugal, 150. Escorial (Van Volxem), 148. Escorial, Salamanca (Rodrigo), La Granja, mayo (Uhagón), 147. Canales de la Sierra (Logroño) (Champión), 21. Badajoz, mayo (Uhagón), 146.

pubescens *Boh. (quercus* Bellier.; *nigros-parsus* Chevr.; *cribricollis* Fairm.
España, 150. Mallorca, sobre los pinos y encinas (Moragues), 110. Caldas de Malavella (Gerona) (Cuni), 31. Sierra de Ronda, sobre el Quercusilex (Rosenhauer), 12. Salamanca, junio (Redondo), 118. Milagro (Górriz), 87. Moncayo (Fuente y Navás), 84-65. Baleares, 64. Mahón, junio (Cardona), 16. Escorial, Extremadura (P. Arcas), Olivenza, Miranda (E. Simón), 147. Constantina (Medina), 106.

Paulinoi *Stierl.*
Portugal, 150.

ovipennis *Fairm.*
Andalucía (Gylliani), 68-150.

Reitteri *Stierl.*
España, 150. Fuente-Piedra (Calderón), 106.

CAULOSTROPHUS Fairmaire

ophtalmicus *Fairm.*
Andalucía, 141-150.

cinereus *Chevr.*
España (Reiche), 25, 141, 150.

lineellus *Desbr.*
Andalucía, 22.

HOMAPTERUS Fairmaire

Metallitides Chevr

Chevrolati *Desbr. (affinis* Chevr.)
Béjar (Salamanca) (Champión), 20. Soto de Campo, junio. Andara, julio (Uhagón), 147.

punctatulus *Bris.*
España, 150. Puerto Pajares (Champión), 22.

brevipenis *Kirch. (asturianus* Stierl.)
Asturias, 137-150.

SITONA Germar

Sitones Schönh

gressorius *F.* (*giganteus* Fairm.)

Elvas, Olivenza; abril, mayo (Uhagón), 146. Barcelona, Calella; en las encinas, castaños, brezos, cardos, etc. (Cuni), 32-33. Sevilla (Calderón), Huévar (Paul), 106. Mataró (Barcelona) (Kiesenwetter), 94. Lisboa, Mondego, 92. Cádiz, Jerez, Málaga (Rosenhauer), 129. Andalucía, Salamanca; julio (Redondo), 117-118. Milagro (Górriz), 87. Béjar (Salamanca) (Champión), 20. Baleares, 64. Costa de s'Hort-Nou, Morell, Son Gall (Menorca), enero (Cardona), 16.

intermedius *Küst.* (*cachecta* Stierl.; *vestitus* All.)

Olivenza, Elvas (Badajoz); mayo (Uhagón), 146. Salamanca; junio, julio (Redondo), 118.

griseus *Fabr.* (*palliatus* Ol.)

Caldas de Malavella (Gerona), Barcelona, Calella; en los arbustos, zarzas y plantas bajas (Cuni), 31, 32, 33. Manacor (Mallorca); sobre el romero (Moragues), 110. Baleares, 64. Costa de s'Hort-Nou (Menorca); enero-junio (Cardona), 16. Andalucía (Rosenhauer), 129.

cachecta *Gyllh.* (*vestitus* Waltl; *albolineatus* Reitt.)

España, Baleares, 150. Andalucía, 123. Palma, Son Suñer; mayo; sobre el Cistus salviflorus L. (Moragues), 110. Escorial, Aranjuez, Madrid; enero. Badajoz (Uhagón), 147.

v. variegatus *Fahrs.* (*subcostatus* All.)

Sur de España, 123-150. Tarifa, 92.

cambricus *Steph.* (*cribricollis* Gyllh.; *constrictus* Fahrs.; *cinerascens* Fahrs.)

Olivenza, Elvas (Badajoz); mayo (Uhagón), 146. Andalucía; marzo (Redondo), 117. Vigo (Champión), 23. Algeciras, Cádiz (Waltl), 129.

ocellatus *Küst* (*bituberculatus* Motsch.)

España meridional, 123, 141, 150. Sevilla, Çamas, Morón (Calderón), 106. Cintra, Béjar (Van Volxem), 148.

limosus Rossi. a. mauritanicus *Fahrs.*

Algeciras, Cádiz (Waltl), 129.

regensteinensis *Herbst.* (♂ *globulicollis* Gyllh.)

España central, 123. Cea (Portugal), 92. Lisboa, 92. Andalucía; abril (Redondo), 117. Asturias, 137. Béjar (Salamanca), Puerto Pajares (Champión), 20-22. Baleares, 64. Costa de s'Hort-Nou (Menorca) (Cardona), 16. Escorial, Villarejo del Valle (Martínez), Soto de Campo, Reinosa (Uhagón), 147.

tibialis *Hrbst.*

España, 150. Sevilla (Calderón), 106. Granada (Rosenhauer), 129. San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27.

virgatus *Fahrs.* (*falax* Rosh.; *argentatus* Desbr.)

Andalucía, 1-141. Algeciras (Rosenhauer). 129.

lineatus *L.* (*geniculatus* Fahrs; *viridifrons* Motrch.)

España, 150; Cerdaña, Garriga, Rosas, Barcelona, Calella (Cuni), 29, 30, 31, 32, 33. Olivenza, Elvas (Badajoz); abril, mayo, junio (Uhagón), 146. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Archena (Murcia) (Fuente), 77. Sevilla, Calaña (Calderón), 106. Algeciras, Málaga, Granada (Rosenhauer), 129. Salamanca; mayo-diciembre (Redondo), 118. Cariñena (Górriz), 87. Llobregat (Ferrer), 73. Baleares, 64. Costa de s'Hort-Nou (Menorca) (Cardona), 16. Carregado, Villa Real (Van Volxem), 148.

verecundus *Rossi* (*chloroloma* Fahrs.)

Alcoig (Menorca); junio (Cardona), 16.

sulcifrons-*Th.* (*tibialis* Gyllh.; *argutulus* Gyllh.; *medicaginis* Ratb.)

Rosas (Gerona) (Cuni), 31. Camas (Calderón), Cazalla (Río), 106. Calella (Barcelona) (Cuni), 33. Granada (Rosenhauer), 129. Bilbao; junio-julio. Escorial (Uhagón), 147.

gemellatus *Gyllh.*

España, 123-150.

niger *All.*

España meridional, 123-150.

puncticollis *Steph.* (*puntiger* Thoms.; *insulsus* Gyllh.)

Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Salamanca; junio (Redondo), 118. San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27.

flavescens *Marsh.* (*obsoletus* Gmel.; *caninus* Gyllh.; 8-*punctatus* Gyllh.; *longicollis* Fahrs.; *persulcatus* Desbr.; *lepidus* Gyllh.)

Olivenza (Badajoz); mayo (Uhagón), 146. Barcelona, Calella (Cuni), 32-33. Tomares (Calderón), Cazalla (Río), Huévar (Paul),

106. Astorga, 92; Málaga (Waltl), 129. Baleares 64. Menorca (Cardona), 16. Madrid, Salamanca, Escorial (Rodrigo), 147.

a. cinnamomeus *All.*

España, 150. Spinho, San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27. Moncayo (Champión), 21. San Rafael (Raimond), Madrid (Chevrolat), 1.

callosus *Gyllh. (tenuis* Rosh.)

España, 150.

crinitus *Hrbst. (dispersus* Rey.)

Barcelona; en el Ononis; Cerdaña (Cun), 29, 32, 33. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Archena (Murcia) (Fuente), 77. Sevilla (Calderón), Cazalla (Río), 106. Salamanca; marzo-junio (Redondo), 118. Béjar, Canales de la Sierra (Champión), 20-21. Baleares, 64. Costa de s'Hort-Nou (Menorca); enero (Cardona), 16. Madrid, Ciudad Rodrigo (Celestino), Puertollano, Avila (Silvela), 147.

v. lineellus *Gyllh.*

Andalucía (Rosenhauer), 129.

hispidulus *F. (hœmorroidalis* Gyllh.)

Cádiz (Rosenhauer). 129. Milagro (Górriz), 87. Astorga, 92. Ciudad Rodrigo (Celestino), Bilbao, Reinosa (Uhagón), 147.

Meliloti Walton, ver. maculosus *All.*

Andalucía (Kraatz), 1.

Brucki *All.*

España, 123, 141, 150. Carmona (Medina), 106. Málaga (Bruck), 92.

humeralis *Steph. (discoideus* Gyllh.; *biseriatus* All.; *Allardi* Chevr.

Carbonell (Menorca); junio (Cardona), 16. Olivenza, Elvas (Badajoz), Puertollano, Madrid (Uhagón), 146-147. Barcelona; sobre mielga y otras forrajeras (Cuni), 32. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Archena (Murcia) (Fuente), 77. Sevilla, Dos Hermanas, Carmona (Calderón), 106. Córdoba (Coscollano), 106. Santa Fe, Codrete (Zaragoza) (Laguna), 97. Milagro (Górriz), 87. Brihuega (Guadalajara) (Navás), 112. Baleares, 64. Tavira (Van Volxem), 148. Cádiz, Málaga (Rosenhauer), 129.

(Continuará.)

Programa de premios para el Concurso del año 1921

Artículo 1.° La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, de Madrid, abre Concurso público para adjudicar tres premios a los autores de las Memorias que desempeñen satisfactoriamente, a juicio de la misma Corporación, los temas siguientes:

1.° Exposición de la teoría de las ecuaciones integrales y de sus principales aplicaciones.

Siendo el objeto del tema la vulgarización de esta importante teoría y manifestar su trascendencia en las aplicaciones, deberá hacerse la exposición del modo más elemental posible, indicando las obras consultadas y la parte original del trabajo presentado.

2.° Investigación propia, original y experimental, acerca de algún asunto de importancia y aplicación de la Física o de la Química.

3.° Himenópteros de la Península Ibérica.

2.° Los premios que se ofrecen y adjudicarán, conforme lo merezcan las Memorias presentadas, serán de tres clases: *premio propiamente dicho, accésit* y *mención honorífica.*

3.° El premio consistirá en un diploma especial en que conste su adjudicación; una medalla de oro de 60 gramos de peso, exornada con el sello y lema de la Academia, que en sesión pública entregará el señor presidente de la Corporación a quien le hubiere merecido y obtenido o a persona que le represente; retribución pecuniaria, al mismo autor o concurrente premiado, de 1.500 pesetas; impresión, por cuenta de la Academia, en la colección de sus Memorias, de la que hubiere sido laureada, y entrega, cuando esto se verifique, de 100 ejemplares al autor.

4.° El premio se adjudicará a las Memorias que no sólo se distingan por su relevante mérito científico, sino también por el orden y método de exposición de materias y redacción bastante esmerada para que desde luego pueda procederse a su publicación.

5.° El accésit consistirá en diploma y medalla iguales a los del premio y adjudicados del mismo modo, y en la impresión de la Memoria, coeccionada con las de la Academia, y entrega de los mismos 100 ejemplares al autor.

6.° El accésit se adjudicará a las Memorias poco inferiores en mérito a las premiadas y que versen sobre los mismos temas, o, a falta de término superior con que compararlas, a las que reúnan condiciones científicas y literarias aproximadas, a juicio de la Corporación, a las impuestas para la adjudicación u obtención del premio.

7.° La mención honorífica se hará en un diploma especial, análogo a los de premio y accésit, que se entregará también en sesión pública al autor o concurrente agraciado o a persona que le represente.

8.° La mención honorífica se hará de aquellas Memorias verdaderamente notables por algún concepto, pero que, por no estar exentas de lunares e imperfecciones, ni redactadas con el debido esmero y necesaria claridad para proceder inmediatamente a su publicación, por cuenta y bajo la responsabilidad de la Academia, no se consideren dignas de premio ni de accésit.

9.° El concurso quedará abierto desde el día de la publicación de este programa en la *Gaceta de Madrid*, y cerrado en 31 de diciembre de 1921, a las diez y siete horas; plazo hasta el cual se recibirán en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, cuantas Memorias se presenten.

10. Podrán optar al Concurso todos los que presenten Memorias que satisfagan a las condiciones aquí establecidas, sean nacionales o extranjeros, excepto los individuos numerarios de esta Corporación.

11. Las Memorias habrán de estar escritas en castellano o latín.

12. Las Memorias que se presenten optando al premio se entregarán en la Secretaría de la Academia, dentro del plazo señalado en el anuncio de convocatoria al Concurso, y en pliegos cerrados, sin firma ni indicación del nombre del autor, pero con un lema perfectamente legible en el sobre o cubierta que sirva para diferenciarlas unas de otras. El mismo lema de la Memoria deberá ponerse en el sobre de otro pliego, también cerrado, dentro del cual constará el nombre del autor y las señas de su domicilio o paradero.

13. De las Memorias o pliegos cerrados, el Secretario de la Academia dará, a las personas que lo presenten y entreguen, un recibo en que conste el lema que los distinga y el número de su presentación.

14. Los pliegos señalados con los mismos lemas que las Memorias dignas de premio o accésit se abrirán en la sesión en que se acuerde o decida otorgar a sus autores una u otra distinción y recompensa, y el señor presidente proclamará los nombres de los autores laureados en aquellos pliegos contenidos.

15. Los pliegos señalados con los mismos lemas que las Memorias

dignas de mención honorífica no se abrirán hasta que sus autores, conformándose con la decisión de la Academia, concedan su beneplácito para ello. Para obtenerle se publicarán en la *Gaceta de Madrid* los lemas de las Memorias en este último concepto premiadas, y, en el improrrogable término de dos meses, los autores respectivos presentarán en Secretaria el recibo que de la misma dependencia obtuvieron como concurrentes al certamen, y otorgarán por escrito la venia que se les pide para dar publicidad a sus nombres. Transcurridos los dos meses de plazo que para llenar esta formalidad se conceden, sin que nadie se dé por aludido, la Academia entenderá que los autores de aquellas Memorias renuncian a la honrosa distinción que legítimamente les corresponde.

16. Los pliegos que contengan los nombres de los autores no premiados ni con premio propiamente dicho, ni con accésit, ni con mención honorífica, se quemarán en la misma sesión en que la falta de mérito de las Memorias respectivas se hubiese declarado. Lo mismo se hará con los pliegos correspondientes a las Memorias agraciadas con mención honorífica cuando, en los dos meses de que trata la regla anterior, los autores no hubieren concedido permiso para abrirlos.

17. Las Memorias originales, premiadas o no premiadas, pertenecen a la Academia y no se devolverán a sus autores. Lo que por acuerdo especial de la Corporación podrá devolvérseles, con las formalidades necesarias, serán los comprobantes del asunto en aquellas Memorias tratado, como modelos de construcción, atlas o dibujos complicados de reproducción difícil, colecciones de objetos naturales, etc. Presentando en Secretaría el resguardo que de la misma dependencia recibieron al depositar en ella sus trabajos como concurrentes al certamen, obtendrán permiso los autores para sacar una copia de las Memorias que respectivamente les correspondan.

Madrid, 31 de diciembre de 1919.—*El Secretario,* FRANCISCO DE P. ARRILLAGA.

INDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

		Páginas
I.	Don Francisco de Paula Arrillaga, por *José Rodríguez Mourelo*.	249
II.	Constitución química de la micela en los electrosoles de platino, por *Antonio de Gregorio Rocasolano*.....	260
III.	Sobre el centrosoma de los leucocitos (a propósito de una nota del profesor Golgi), por *G. Pittaluga*.....	267
IV.	Influencia que en la acción anestésica de las alcaminas esterificadas tiene el radical ácido, por *José Marín Cano*.....	273
V.	Determinación astronómica de las coordenadas geográficas de un lugar por medio de la plomada, por *Honorato Castro Bonel*.	315
VI.	Estudio crítico de las Davaineas parásitas de las gallinas en la región granadina, por *Carlos Rodríguez López Neyra*.....	323
VII.	Enumeración de los curculiónidos de la Península Ibérica e Islas Baleares, por *Luis Iglesias Iglesias*.....	350
VIII.	Programa de premios para el Concurso del año 1921.....	370

La suscripción a esta Revista se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas**.

506.46

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XVIII: 3.º DE LA 2.ª SERIE

NÚMEROS 10, 11 Y 12: ABRIL, MAYO Y JUNIO DE 1920

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE CHAMBERÍ
1921

Aparato para la determinación del azufre, en los aceites, por combustión en vasija cerrada, a la presión ordinaria

por

Enrique Hauser

El problema de la determinación del azufre en los aceites implica siempre la oxidación de aquel metaloide, que puede realizarse, en determinados casos, por vía húmeda, en tubo cerrado (método de Carius) o en líquido alcalino (por el agua oxigenada o el cloro); pero ninguno de tales procedimientos tiene la generalidad del de combustión directa, ni tampoco el de Eschka puede usarse sino tratándose de aceites pesados, y eso con determinadas precauciones.

La combustión directa puede hacerse en espacio abierto empleando métodos derivados del de determinación del azufre en el gas del alumbrado, quemando el aceite, más o menos diluído, en una lámpara, debajo de una chimenea, y absorbiendo el azufre oxidado de los gases de la combustión por medio de líquidos apropiados. Los aparatos de Heussler y Engler, Dunstan y Thole, y de Esling pueden servir para el caso.

Los resultados obtenidos necesitan ser comprobados mediante la combustión en vasija cerrada, empleando la bomba Berthelot o alguna de sus derivadas, cuyo procedimiento es considerado como el más exacto por no haber pérdidas si se opera con algún cuidado. Pero como el vapor de ácido sulfúrico a elevada temperatura es muy corrosivo, se requiere que, si la bomba no está forrada de platino o de oro, el esmalte que recubra su interior sea de muy buena calidad y no se halle agrietado o descascarillado, cosa no siempre fácil o económica de conseguir. Por otra parte, la bomba Berthelot es aparato caro que exige el empleo del oxígeno comprimido, y como la combustión del aceite se hace bien al aire libre y a la presión ordinaria, de ahí que se haya pensado en realizarla en mejores condiciones en el oxígeno, pero en espacio cerrado. A este fin describe W. Hempel (1) ciertos aparatos consistentes en unos frascos de forma co-

(1) *Gasanalytische Methoden*, 4.ª edición, págs. 390-3.

rriente, en cuyo interior se queman los aceites de que está impregnada una substancia porosa, colocada en un cestillo de alambre de platino o en una cápsula del mismo metal o de porcelana.

Desde luego debo decir que hice varios ensayos con aparatos parecidos, encontrando que, aparte ser manipulación desagradable tener que dar la vuelta al frasco para llenarle de oxígeno, la combustión del aceite contenido en un cuerpo poroso no se realizaba bien en todos los casos, pues el calor de la combustión evaporaba algo que podía escapar a la combustión y formar luego mezcla explosiva con el oxígeno del aparato, constituyendo un verdadero peligro para el operador. Por tales razones hube de combinar un aparato que fuera fácil de llenar de oxígeno con manipulación sencilla, y de otra parte, tuve que idear un quemador que me permitiera efectuar la combustión completa del aceite, además de disponer en el mismo aparato de un medio para comprobar que, en efecto, así se realizaba.

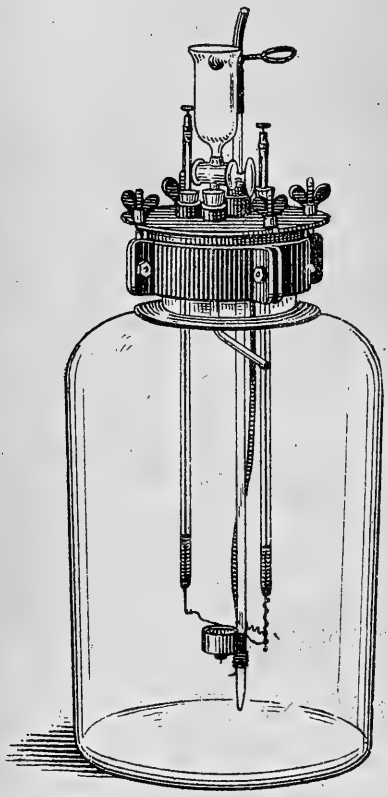


Fig. 1.ª

En primer término, comprendí que era necesario, para poder emplear un frasco en el que pudieran llevarse a término las operaciones indicadas, que estuviera provisto de una boca de suficiente diámetro a fin de permitir la entrada de los contactos del alambre de ignición, del contacto para una espiral de platino y de un tubo de salida de agua sustituída por el oxígeno, o bien de entrada de líquido en el frasco lleno de este gas. Para satisfacer semejantes condiciones fué construído como sigue un modelo del aparato (1), cuyo conjunto está representado en la figura 1.ª

(1) El primer modelo de este aparato ha sido construído en el Taller Electrotécnico «Volta», Romanones, 3 y 5, Madrid.

Su parte esencial es un frasco de unos 12 litros de volumen (de 220 mm. de diámetro y 380 mm. de altura), provisto de ancha boca de unos 90 mm. de diámetro o algo menos. Para su cierre mismo hube de descartar el tapón de goma por dos razones: primera, porque durante una combustión viva podía inflamarse, como en alguna ocasión me había ocurrido; y segunda, porque no siendo fácil desulfurar por completo el caucho vulcanizado, no era prudente aumentar considerablemente la superficie de la goma que había de estar en contacto con los gases de la combustión del aceite; en consecuencia, me decidí por un cierre con ajuste exterior.

Para ello, alrededor de la boca lleva el frasco un collar de hierro torneado constituído por dos bridas; de este collar parten cuatro espigas con tuercas de mariposa, que sirven para sujetar a la boca del frasco la tapa que le sirve de cierre. Se ajusta el dicho collar al cuello del frasco mediante aprieto de las bridas, o apoya sobre el reborde del mismo, si lo tiene, por el intermedio de una anilla de goma. En este caso lleva debajo otra anilla de goma a fin de evitar, si apoyara directamente sobre el frasco, una posible rotura.

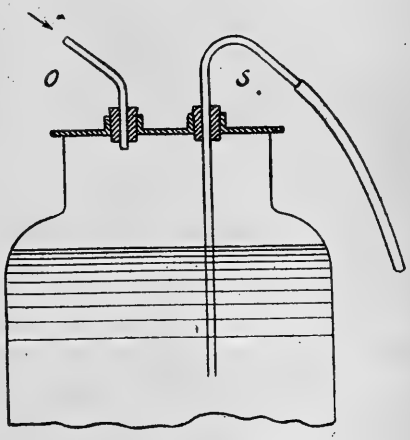


Fig. 2.ª

Para el cierre del frasco existen dos tapaderas de hierro, de las cuales una se emplea para vaciarlo de agua al llenarlo de oxígeno, y la otra, portadora del quemador con los demás accesorios, se sustituye a la primera una vez lleno el frasco de oxígeno. La primera tapa sólo necesita tener dos agujeros, uno para la entrada del oxígeno, O, y el otro, S, para adaptar el sifón de salida del agua. (Fig. 2.ª)

La segunda tapa (fig. 3.ª) tiene cuatro agujeros. Uno para la entrada del soporte del quemador, que constituye un polo de la espiral de combustión final del residuo gaseoso y está formado por un tubo de vidrio destinado a purgar de aire al frasco o dar salida al exceso de oxígeno, conforme luego diremos. Dos agujeros dan entrada a los soportes del alambre incandescente y le sirven de terminales; están constituídos por tubos de vidrio (de $^3/_4$ de la altura del frasco), cerrados por su parte inferior y soldados a un alambre grueso de platino que la atraviesa, y en los cuales se pone un poco de mercurio destinado a conducir la corriente desde el exterior

por medio de alambres de hierro atornillados a los terminales *t* por su parte superior. El cuarto agujero lleva un embudo cilíndrico, *e*, (fig. 4.ª) con llave, cuyo tubo inferior (de unos 12 cm.), montado sobre un tapón, está encorvado por su parte inferior hacia el exterior (1); este tubo sirve primero para introducir oxígeno a fin de purgar de aire el aparato, y después para hacer pasar al frasco, ya acabada la combustión y frío éste, una disolución de medio gramo de peróxido de sodio en 100 c. c. de agua. Ambas tapas llevan cuatro entalladuras radiales, en las cuales entran cuatro tornillos con rosca de mariposa que parten del collar de la boca del frasco y sirven para ajustarlas, por intermedio de una junta de caucho desulfurado, al borde de la boca, debidamente esmerilada. En conjunto, la segunda tapa presenta la disposición indicada en la fig. 3.ª

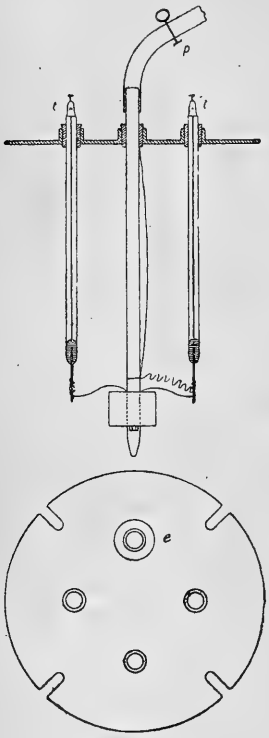


FIG. 3.ª

Como el hierro de la tapa es atacable por los vapores sulfúricos húmedos en atmósfera oxidante, y lo mismo ocurría estañándola, se decidió cubrirla interiormente, así como la cara interna de los casquillos donde penetran los tapones, con una delgada chapa de oro fino de 1.000 milésimas. Esta solución me dió excelente resultado; pero como es algo costosa, hemos pensado en sustituirla por un disco de vidrio grueso con cuatro taladros para los tapones, sirviendo entonces la tapa de hierro o latón, con uno o varios agujeros mayores que los del disco de vidrio, para dar la presión necesaria para su ajuste y sujeción.

El empleo del disco de vidrio tiene el inconveniente de que a causa del calor de un dardo de llama que se elevara bruscamente del quemador pudiera saltar, y creemos que podría ser reemplazado con ventaja por otro de cuarzo o, tal vez, de plomo antimonioso. Acerca de la disposición de este disco volveremos, al hablar de la aplicación del aparato, a la determinación del azufre en los aceites volátiles.

El aparato así dispuesto no bastaría para alcanzar el fin propuesto si

(1) Para evitar que los líquidos que se introduzcan caigan sobre el quemador.

no conseguimos quemar íntegramente el aceite, lo cual, como hemos dicho antes, además de ser un inconveniente, podía constituir un peligro. Los medios hasta ahora empleados consisten en quemar directamente el aceite contenido en una cápsula metálica o de porcelana, o bien quemarle indirectamente empapándolo en un algodón más o menos comprimido, o un bloque de pasta de papel colocado sobre la capsulita o en el interior de una cesta de platino perforada. Pero ambos medios tienen un grave inconveniente: el calor del aceite que arde calienta el resto, que hierve en la cápsula o destila del algodón, produciéndose una combustión muy rápida e incompleta. Como estos hechos eran inevitables, la solución del problema consistía en disponer de un quemador que hiciese arder los gases procedentes de la destilación a medida que se producían.

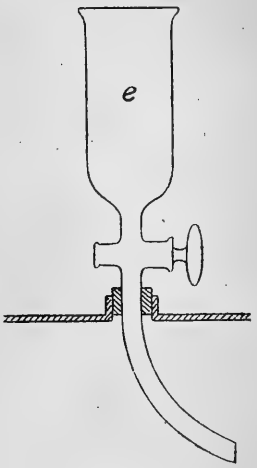


FIG. 4.ª

Este quemador está formado (fig. 5.ª) por dos recipientes cilíndricos de hoja delgada de platino, colocados uno dentro de otro y sujetos entre sí por un tornillo del mismo metal que, atravesando el fondo de ambos recipientes, los une entre sí por medio de una tuerca. Otra tuerca de platino o de oro que lleva el mismo tornillo, sirve para sujetar el quemador al soporte del aparato. El recipiente interior tiene en su pared cilíndrica, cerca de la base, una corona de ocho o diez orificios de 1 mm. de diámetro con el objeto que se indicará después. El diámetro del recipiente interior es de 20 mm., y de 25 mm. el exterior, quedando, por lo tanto, entre los dos un espacio anular de 2,5 mm. de ancho; la altura de los recipientes es de 16 mm. el interior y unas décimas más el exterior. El modo de funcionar este quemador es el siguiente: lleno de algodón impregnado del aceite el recipiente interior (de la manera y en la proporción que luego se indicará), al poner fuego a aquél mediante un alambre incandescente de níquel (1) parte del aceite destila, saliendo por los orifi-

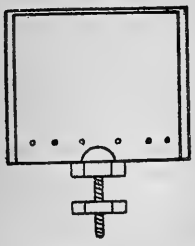


FIG. 5.ª

(1) Bastante más barato que el platino y preferible al hierro, pues al arder éste en el oxígeno, los glóbulos de óxido fundido que se desprenden pueden hacer saltar el frasco.

cios inferiores del recipiente al espacio anular, y al salir a su vez por el borde superior se quema al contacto de la llama del recipiente interior, observándose el ruido de una pequeña explosión y la formación de un anillo luminoso. Las dimensiones indicadas para el quemador son las que nos han dado mejor resultado, y sólo pesa, completo, unos diez gramos.

Como el volumen del recipiente interior es de 5 c. c., próximamente, igual resultado podría obtenerse colocando un crisol de platino de ese volumen, convenientemente agujereado, dentro de otro del mismo metal de 7 c. c.; pero en este caso el quemador sería más costoso, pues solamente estas partes pesarían lo menos 12 gramos. Más pesado resultaría aún si utilizásemos un crisol Gooch, que se mantendría convenientemente separado del crisol exterior por medio de unas patitas o un trípode del mismo metal. Pero si se busca economía, lo más conveniente es construir en cuarzo fundido, de poco espesor, los recipientes del quemador.

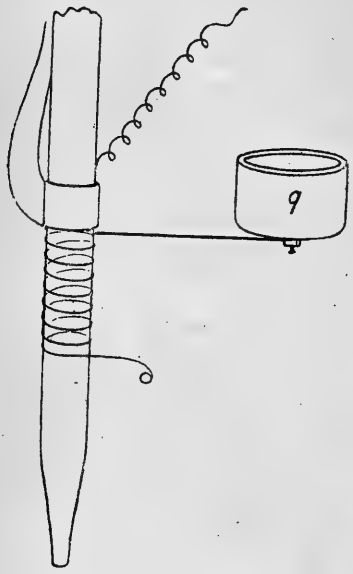


Fig. 6.ª

Va montado éste sobre la anilla de un resorte en espiral (de oro de al menos 750 milésimas) que se arrolla sobre el tubo de entrada o de salida de oxígeno (fig. 6.ª), a dicho resorte se unía en el aparato de experimentación uno de los extremos de la espiral de platino de que antes hablamos, y al cual llega la corriente por una estrecha cinta de oro de 1.000 milésimas que baja desde la tapa (1).

---

(1) Esta espiral tenía por objeto terminar la combustión de los productos gaseosos en el caso de que fuera incompleta. Para ello, una vez acabada una combustión, se hacía alcanzar repetidas veces la incandescencia a la citada espiral de platino a fin de que, obrando como en los grisúmetros, finalizara la combustión de los vapores o gases que quedasen por quemar. Los resultados obtenidos nos hicieron ver que, cuando la combustión era *visiblemente* completa, la espiral nada tenía que quemar, pues no se notaba aumento en la cantidad de azufre obtenida en ese caso con una misma muestra, aunque se hiciera intervenir al final de la operación la incandescencia de la espiral. En cam-

MARCHA DE UNA OPERACIÓN Y PRECAUCIONES

1.° *Carga del frasco con oxígeno.*—Para realizar una operación se llena primero el frasco de agua destilada, y cerrándolo con la tapa (fig. 2.ª), que se ajusta por medio de las cuatro tuercas, se deja entrar oxígeno a presión por el tubo *o* (1), con lo cual el agua, que puede aprovecharse para otras operaciones, sale por el tubo sifón *s*. Hecho esto, se quita la conexión del tubo *o* al depósito de oxígeno y el sifón *s*, tapando con el dedo el agujero correspondiente de la tapa. Mientras tanto otro operador afloja sus tuercas y aproxima después la tapa (fig. 3.ª), provista del quemador cargado, a la boca del frasco; entonces el primer operador, por un movimiento en sentido horizontal, quita la tapa que sirvió para la carga, mientras el segundo introduce verticalmente la tapa que lleva el quemador. Procediendo así no se producen remolinos en la masa de oxígeno que llena el frasco y queda casi puro, condición indispensable para una buena combustión. Una vez colocada la segunda tapa, hay que ajustarla sobre su asiento, que debe estar húmedo, apretando convenientemente, y sin exceso, sus cuatro tuercas. Quedan todavía dos precauciones que tomar: 1.ª, asegurarse de que el aparato no tiene fugas, y 2.ª, que el oxígeno está lo menos diluído posible en el aire; para lo pri-

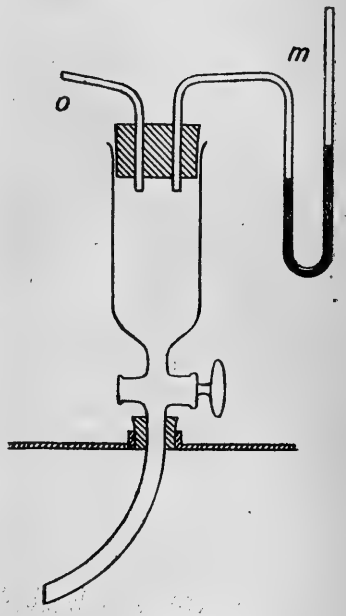


FIG. 7.ª

bio, cuando la combustión era *visiblemente* incompleta, se formaban productos coloreados condensables que teñían la disolución de peróxido alcalino, escapándose necesariamente a la combustión por la espiral, en cuyo caso los resultados eran bajos para el azufre. Como la experiencia nos hizo ver que la mejor manera de conseguir un buena combustión del aceite era distribuirlo bien en la masa del algodón y purgar bien de aire al frasco, suprimimos el empleo de la espiral en los ensayos siguientes.

(1) Este oxígeno, si procede de un frasco a gran presión, se rebaja por medio de un distensor a la de 5 ó 6 cm. de mercurio.

mero se provee el embudo de llave (fig. 4.ª) de un tapón con dos tubos (fig. 7.ª): uno que comunica con el depósito de oxígeno, y el otro con un manómetro de mercurio *m*. Se da un poco de entrada de oxígeno hasta que el manómetro indique unos 5 cm. de presión (que es la que alcanza el gas en el frasco durante la combustión), y cortando su entrada se observa al oído si no se percibe fuga, mirando al manómetro, que no debe bajar; hecho esto se afloja la pinza de Mohr *p* (fig. 3.ª) que cierra al exterior el tubo soporte del quemador, dando así salida al oxígeno sobrante. Si repetimos esta operación dos veces, habremos purificado el oxígeno del poco aire que tenía al entrar.

La operación de purificar el oxígeno es indispensable, pues si es impuro, la llama del aceite resulta alargada y fuliginosa, dando lugar a una combustión incompleta, caracterizada por la coloración en amarillo de la disolución de peróxido de sodio; además, el alargamiento de la llama puede producir la rotura del forro de la tapa si es de vidrio.

2.° *Carga y colocación del quemador.*—Lavado y calcinado el quemador procedente de una operación anterior se pesa (unos 10 gramos), y a continuación es pesado asimismo, próximamente, medio gramo de algodón en rama de primera calidad (hidrófilo), que es lo necesario para llenar, con una ligera presión, el recipiente interior del quemador. La carga de aceite (no volátil) que puede tomar el algodón para quemarse bien, y que haya oxígeno sobrante, no debe exceder de un gramo, bien repartido en la masa de aquél, a cuyo fin el algodón se va introduciendo en el quemador, por medio de unas pinzas, en porciones sucesivas, sobre las cuales se va echando el aceite en gotas por fracciones de cinco a diez cada vez, y procurando que en la parte alta quede una capa de algodón sin aceite. Durante esta operación, el quemador se apoya sobre un tubo de la altura de la espiga roscada. Conocido el peso del aceite por el aumento obtenido del quemador o por la pérdida de peso del frasco cuentagotas (en cuyo caso no hay necesidad de pesar el quemador, y sólo conocer, aproximadamente, el del algodón), se procede a montarlo en su soporte, introduciendo en el anillo del mismo (fig. 6.ª) la espiga roscada del quemador, que se sujeta por la tuerca que va en su parte inferior. Sólo queda entonces colocar el alambre de níquel (de 0,2 mm. de diámetro), convenientemente curvado, en el centro para que apoye sobre el algodón, y con sus extremos arrollados en los alambres de platino correspondientes a los terminales de entrada de la corriente.

Ahora bien: según la clase de aceite conviene tomar distintas precauciones para su carga en el quemador.

Si el aceite que se examina es sólido a la temperatura ordinaria, es

necesario fundirlo, y entonces, para evitar que se solidifique al caer sobre el algodón, absorbiéndose mal, deberá calentarse éste previamente.

Si se trata de betunes, conviene diluirlos en un disolvente flúido y poco volátil (petróleo, tolueno) para facilitar su combustión y evitar la formación de un residuo carbonoso.

Si la pesada del aceite se hace directamente en la balanza y no por la pérdida de peso del frasco cuentagotas, como el algodón contiene siempre un poco de humedad, si hubiere que calentarlo a baño de María, debe hacerse eso en un tubo cerrado para que no se seque, lo cual dificultaría luego la pesada por absorber humedad nuevamente.

Si el aceite es muy volátil, entonces puede resultar peligrosa su combustión, de la manera indicada; sin embargo, del petróleo comercial (producto que destila entre 150° y 300°), puede quemarse más de 0,500 gramos, pues con esa cantidad no se nota alargamiento de la llama y hemos quemado sin dificultad 0,700 gramos del mismo aceite mineral.

En los aceites muy volátiles, para poder utilizar el quemador descrito, si no ha de operarse sobre una cantidad demasiado pequeña, es necesario mezclarlos con un aceite poco volátil. Esto lo he comprobado con una mezcla de gasolina (de destilación de la hulla de llama larga, emitiendo vapores inflamables a —4°) de p. e. = 0,814 y un aceite de engrase de p. e. = 0,895, quemándose muy bien cerca de 0,900 gramos (0,885) de una mezcla de pesos próximamente iguales de ambos aceites, sin alargamiento apreciable de la llama. Para ello es necesario que el aceite se halle bien distribuído en el algodón.

Tratándose de aceites volátiles, y con objeto de evitar pérdidas por evaporación en las pesadas, conviene cubrir, al final, el quemador con un disco de papel impermeable, de celophane, por ejemplo, y en todo caso no dejarlo cargado en el frasco mucho tiempo antes de darle fuego, para evitar que los vapores del aceite puedan llegar a constituir, con el oxígeno, una mezcla explosiva, lo que podría resultar peligroso para el operador.

Como hemos dicho, en el aparato no debe quemarse más de un gramo de aceite, asegurando de tal suerte una buena combustión con el nuevo quemador; si se tratara de aceites muy pobres de azufre o de diluciones de aceites volátiles pobres, habría que reunir el producto de la combustión de dos o más operaciones. Este límite tan bajo en la cantidad de aceite quemable en cada operación, proviene más de la rapidez de la combustión, en la que debemos evitar toda destilación tumultuosa, que de la cantidad de oxígeno, pues quemando mezclas de dos tercios de alcohol y uno

de gasolina (1) mediante el empleo de una lámpara apropiada, en una modificación de este aparato de que luego hablaremos, hemos conseguido sin dificultad quemar 2,3 gramos de tal mezcla, durando la combustión más de una hora en vez de cinco minutos, la mitad activamente, empleando el quemador de nuestro aparato.

3.° *Producción de la combustión.*— Se produce enrojeciendo el alambre de níquel por medio de una batería de seis pilas secas, cuatro acumuladores o un interruptor con resistencia apropiada como el empleado en mi grisúmetro (2).

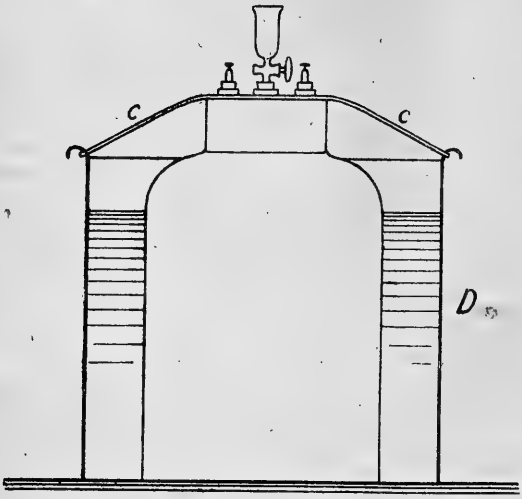


FIG. 8.ª

La combustión presenta ciertas particularidades que pueden dividirse en tres fases. En el primer momento, al inflamarse el algodón, arde el aceite de las capas superiores, alargándose la llama, que no debe exceder de 10 cm., como ocurre si el aceite es demasiado volátil, y es cosa que debe evitarse para que el calor no alcance la tapa y para impedir que parte del aceite quede por quemar. En la segunda fase, parte del aceite de las capas inferiores, como consecuencia del calor transmitido, destila al espacio tubular, viniendo a arder en forma de corona alrededor del recipiente interior. La tercera fase es muy interesante, pues evacuadas las materias volátiles, queda una masa de carbón que parece apagada, como consecuencia de estar rodeada del ácido carbónico resultante de la combustión; pero al enfriarse el recipiente exterior del quemador, forma el interior chimenea de tiro, y relampagueando arde el resto del algodón, dejando sólo las cenizas con ligeras manchas de carbón.

---

(1) Aunque el alcohol consume menos oxígeno que igual cantidad de gasolina, el peso de mezcla quemado es relativamente mayor en la lámpara que en el quemador.

(2) Véase *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*. Febrero 1914.

Como la combustión del aceite desarrolla bastante calor, que al aumentar la presión de los gases contenidos en el frasco puede ocasionar fugas, conviene evitar tal efecto, produciendo al mismo tiempo la circulación de los gases en el interior del aparato. Con este fin se introduce antes el frasco en un depósito de agua D, cuya altura no debe exceder de la parte cilíndrica del mismo, y así poder observar las distintas fases de la combustión. Como el frasco tiende a elevarse en el líquido, se le sujeta en posición mediante unas correas o cuerdas C que, yendo de un lado a otro del depósito, apoyan sobre la tapa de aquél (fig. 8.ª) Al terminar la combustión, resultan calientes los gases del frasco, y hay, por lo tanto, en su interior, cierta presión, y se debe esperar para poder introducir, gracias a la depresión subsiguiente, una disolución en 100 c. c. de agua de medio gramo de peróxido de sodio. Extraído el frasco del depósito de agua, y mientras se tiene en las manos, conviene mojar con el líquido sus paredes, y así se recoge el ácido sulfúrico, más o menos concentrado, que haya podido depositarse en ellas, y especialmente en la junta del cierre. Como es sabido, al terminar la combustión se produce una neblina en el interior del frasco, cuya desaparición es necesaria para abrirle, porque procede de la condensación de los vapores de ácido sulfúrico. El tiempo necesario es el de unas tres horas. Para acortarle hemos ensayado la introducción de vapores amoniacales, colocando un poco de disolución amoniacal concentrada en un pequeño frasco lavador que se hace comunicar en el período de depresión con el embudo de llave que lleva la tapa del frasco (fig. 9.ª). Por este medio se reduce a la mitad la duración de la neblina; es decir, aproximadamente hora y media. Terminada la desaparición de la neblina, se procede a lavar el frasco varias veces, concentrando las aguas para acidularlas después con HCl y dosificar el azufre al estado de sulfato de bario, teniendo presentes las precauciones necesarias que exige la existencia de sales alcalinas.

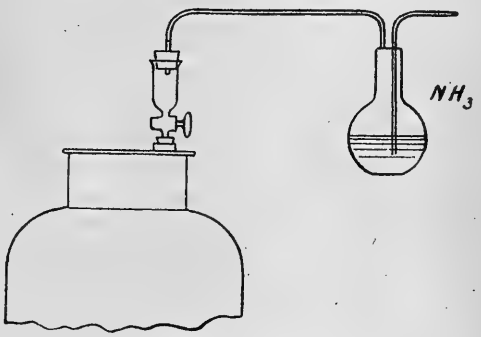


Fig. 9.ª

Observaciones.—Es menester proceder a la disolución del bióxido de sodio, evitando su descomposición, y para ello es necesario prepararla echando *poco a poco* aquél sobre el agua y no inversamente; emplear

agua fría y hervida, y no menos de 90 a 100 c. c. para medio gramo de Na_2O_2. Como, a pesar de esta precaución, he obtenido a veces resultados demasiado bajos, y con objeto de asegurar la completa oxidación de los sulfitos, añado al líquido alcalino concentrado con las aguas de lavado del frasco unas gotas de agua de Br en cantidad suficiente, para que al acidular el líquido con ácido clorhídrico adquiera tinte amarillo. Evaporando entonces a sequedad, para desalojar el bromo y descomponer sus compuestos oxigenados, se acidula nuevamente con HCl, se diluye y se filtra para precipitar el ácido sulfúrico.

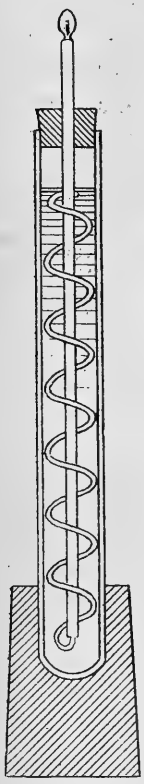


FIG. 10

Igual resultado podrá obtenerse empleando una disolución de sosa cáustica para recoger los vapores sulfúricos, o una disolución de hipobromito alcalino.

CASO DE LOS ACEITES MUY VOLÁTILES

Dejamos ya dicho que el aparato descrito se presta mal para la combustión de cantidades de esencias muy volátiles que excedan de 500 mg. Con el objeto de poder utilizarlo en este caso, hemos ideado unas modificaciones que permiten quemar sin dificultad 700 mg. de aceites volátiles, o algo más.

La modificación consiste en quemar el aceite (diluído en alcohol u otro disolvente hidrogenado que consuma poco oxígeno en su combustión), en una lamparita especial que puede adaptarse al aparato, la cual (fig. 10) tiene su vaso formado por un tubo de vidrio cerrado por el fondo, de unos 125 mm. de longitud y 8 mm. de diámetro interior, con paredes relativamente gruesas. Este vaso se cierra por un tapón de corcho u otra materia elástica, no sulfurada, que va atravesada por un tubo de cuarzo fundido de unos dos y medio milímetros de diámetro interior, portador de la mecha. El tapón del vaso tiene una hendidura lateral para permitir la igualdad de presión del interior de la lámpara con su exterior, y el tubo portamecha sobresale unos 4 cm. del tapón para alejar la llama del mismo. Por último, la mecha, que está formada por dos hilos de amianto puro y tres de algodón, va arrollada exteriormente al mencionado tubo portamecha de manera que, formando un sifón invertido, disminuya la altura a que ha de elevarse la disolución de aceite al arder, quitándole así resistencia. Sirve de pie a esta lámpara

un tapón de goma agujereado (y desulfurado) que luego forma cierre al introducirla en el aparato. La lámpara se carga hasta 1 cm. de la boca. Para proceder a una combustión hay que disponer de una placa circular de vidrio con agujero en el centro (apropiada para ajustarse al pie de la lámpara), la cual por medio de una junta de goma (desulfurada) descansa sobre la boca del frasco del aparato y le sirve de tapa; sobre ésta va a su vez una tapa de hierro agujereada en el centro, que la oprime por el intermedio de otra junta de goma, mediante la presión de los cuatro tornillos del collar de sujeción de la boca del frasco.

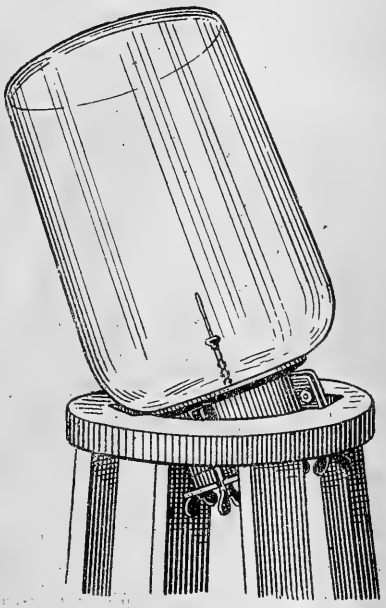


FIG. 11

Como en la combustión con quemador, la primera operación es llenar de oxígeno el frasco, y esto se hace después de llenarlo de agua destilada, vaciándola mediante la presión del oxígeno y dándole salida por un sifón. Esto se consigue empleando un tapón con dos agujeros, uno de ellos de mayor diámetro, provisto del tubo sifón, y el otro de un tubo de más pequeño diámetro para dar entrada al gas. Una vez lleno de oxígeno el frasco, se quita el tapón con los tubos y se le sustituye por un tapón de goma macizo, después se vuelve al frasco y se coloca ligeramente inclinado (1) sobre un soporte, trípode o banquillo taladrado (fig. 11). Hecho esto, y teniendo preparada la lámpara, que deberá contener una cantidad pesada de aceite esencial disuelto y estar colocada en la proximidad del frasco, se enciende la mecha de aquélla y, quitando el tapón del fondo del frasco, se introduce rápidamente la lámpara en su lugar, ajustando el cierre con su tapón soporte. El tamaño de la llama no debe exceder del de un grano de alpiste, y así y todo, la temperatura desarrollada por la combustión del aceite es bastante elevada para fundir los bordes del tubo de cuarzo. La combustión debe vigilarse, continuándola hasta que el líquido de la lámpara llegue a cerca

(1) Para evitar que una gota de agua condensada, al caer verticalmente, apagara la lámpara.

del fondo de la misma (unos dos gramos); dura, según el tamaño de la llama y la proporción de la mezcla, de una a dos horas. Para evitar que se caliente demasiado el fondo del frasco, conviene mojarlo de cuando en cuando con una esponja húmeda.

RESULTADOS OBTENIDOS

Con objeto de comprobar el funcionamiento del aparato, hubimos de hacer un ensayo previo con un aceite conteniendo cantidad determinada de azufre, y, después de varios tanteos, escogimos el procedimiento de preparar un aceite tipo, disolviendo una cantidad determinada de azufre en aceite de linaza crudo; esta operación se efectuó introduciendo el aceite de linaza pesado en un tubo de vidrio con tapón esmerilado, añadiendo la cantidad de azufre necesaria para obtener una ley de 2 por 100 próximamente, y manteniendo el conjunto en un baño de aceite de oliva, a la temperatura de fusión del azufre, por espacio de varios días, hasta la completa disolución y combinación del azufre en el aceite de linaza. La ley deducida por la relación del peso de azufre al peso total, fué de 2,13 por 100 (0,300 en 14,074 total); la obtenida por la combustión en nuestro aparato (descontado el azufre del ensayo en blanco con algodón solamente) fué de 2,16-2,17 por 100; es decir, una diferencia de 0,035 por 100 con el tipo.

Un buen aceite de engrase nos dió los siguientes números: 0,206 por 100 y 0,235 por 100, resultando una diferencia de 0,029 entre ambos.

Un aceite pesado, que por su aspecto parecía betún líquido, dió por su combustión directa (quemando poco más de un gramo) 0,411 de azufre, y diluído este aceite con la mitad de su peso de petróleo (que contenía 0,2 por 100 de azufre), se obtuvo 0,405 por 100 de azufre; siendo, pues, la diferencia entre ambos de 0,006 por 100.

La lamparita que describimos para la combustión lenta de los aceites volátiles, fué empleada antes de que se nos ocurriese efectuar la combustión rápida mezclándolos con aceites pesados, y resulta interesante la comparación de los resultados obtenidos en ambos casos. Por combustión rápida de una gasolina volátil mezclada con su peso del aceite de engrase a que acabamos de hacer referencia, obtuvimos un contenido de azufre de 0,655 por 100 y 0,685 por 100; es decir, una diferencia de 0,03 por 100, admitiendo para el aceite de engrase un contenido de 0,22 por 100 de azufre (el promedio de las dos determinaciones). Los resultados de la misma muestra de gasolina volátil, haciendo la combustión lenta en la lampa-

rita antes referida, fueron los siguientes: empleando una mezcla de dicha gasolina con dos veces su peso de alcohol (de 95°) para 0,708 gramos y 0,703 de gasolina quemada, 0,62 por 100 y 0,683 de azufre, con una diferencia de 0,063 por 100; pero cuyo término medio, 0,651, difiere poco del más bajo obtenido por combustión rápida. Debo advertir que estos resultados se obtuvieron quemando los $^3/_4$ próximamente del contenido de la lámpara, sin repetir la operación, lavando con el alcohol, pues entonces este método resulta demasiado largo comparado con el de la combustión viva; repetición que, como se ve, resulta innecesaria para los aceites muy volátiles, a los que se aplicaría, en caso necesario, la lámpara descrita.

Considero aplicable este aparato a la determinación del azufre en los compuestos orgánicos en general; si éstos son líquidos muy espesos o difícilmente combustibles, se diluirán en un disolvente apropiado; y de igual manera se procederá si se trata de cuerpos sólidos. También lo juzgo de posible aplicación en muchos casos para la determinación del fósforo, del arsénico y del antimonio en los compuestos orgánicos.

Laboratorio de Investigaciones Científicas de la Escuela de Minas de Madrid.

Dónde reside el poder catalítico de los electrosoles de platino

por

Antonio de Gregorio Rocasolano

Es concepto muy generalizado entre los que de algún modo estudian las propiedades catalíticas de los sistemas coloidales, el atribuir el poder catalítico de los coloides a propiedades que son características para la materia que adopta el estado coloidal y que se refieren a grado de dispersión, a carga eléctrica, actividad en el movimiento browniano, a variaciones de viscosidad, etc., abandonándose, en general, el criterio de buscar en la constitución química del complejo que constituye la micela, la causa de los interesantes fenómenos catalíticos que los coloides provocan.

Hemos realizado algunos trabajos en esta orientación; es decir, determinando de algún modo cuál sea la constitución química de un coloide determinado y observando después, cómo el poder catalítico del sistema considerado sufre variaciones, cuando se modifica la concentración de algún componente del complejo químico, que es la micela.

De nuestros trabajos referentes a este asunto, operando con electrosoles de platino, vamos a dar cuenta.

Hemos podido precisar cuál es la naturaleza química de la micela dispersa en los electrosoles de platino, y publicado (Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid, 1920) con todo detalle, el procedimiento que para llegar a esta consecuencia hemos seguido. Nuestro método de trabajo está fundado en el hecho de que, cuando se hace la pulverización eléctrica del platino en agua bidestilada, se desprenden unas pequeñísimas burbujas gaseosas; recogimos estos gases, estudiamos su constitución y pudimos llegar a deducir que la micela dispersa en los electrosoles de platino es un sistema platino-oxígeno, formado por el platino muy dividido, unido por adsorción con oxígeno procedente de la disociación del agua que la chispa eléctrica produce.

Observamos, por otra parte, que electrosoles de platino, de igual concentración en platino, presentan, a veces, muy diferente poder catalítico,

y tratamos de estudiar a qué son debidas estas variaciones, porque de este estudio podría deducirse dónde reside el poder catalítico del coloide considerado.

Los gases que de la pulverización eléctrica del platino se desprenden, están constituídos por hidrógeno, procedente de la disociación del agua por la chispa eléctrica, y el oxígeno que a este hidrógeno recogido corresponde, es el que queda unido al platino, formando la micela; luego, determinando por pérdida de peso de los electrodos la cantidad de platino que es necesario pulverizar para recoger un volumen conocido (1 c. c., por ejemplo) de gas, sabremos en qué relación se unen el platino con el oxígeno, pues el peso de platino pulverizado, queda unido al oxígeno (0,5 c. c.) que corresponde al hidrógeno recogido.

Observamos como resultado de muchas de estas determinaciones, que la cantidad de oxígeno unida al platino varía entre límites muy amplios, más que por variación de los factores de corriente, por la duración de la chispa producida entre los electrodos.

He aquí resultados de nuestras experiencias, en las que obtuvimos en todos los casos 1 c. c. de gas desprendido:

Peso de Pt pulverizado.	Volumen de O adsorbido.	Relación de volúmenes Pt : O.
0,0284 gramos	0,5 c. c.	1 : 378
0,0351 »	0,5 »	1 : 306
0,0375 »	0,5 »	1 : 286
0,0382 »	0,5 »	1 : 281
0,0425 »	0,5 »	1 : 252
0,0527 »	0,5 »	1 : 204
0,0772 »	0,5 »	1 : 139
0,1281 »	0,5 »	1 : 83
0,1400 »	0,5 »	1 : 76

Pensamos si el poder catalítico de los electrosoles se encuentra en relación con la cantidad de oxígeno adsorbida por su micela, y para poner en claro esta interesante cuestión estudiamos la marcha de la descomposición del agua oxigenada, catalizada por estos electrosoles de platino dispersos en agua bidestilada de tal modo, que, por adición de la necesaria cantidad de agua, todos tuvieran exactamente la misma concentración en platino: 0,0075 gramos por 100.

Operamos estas experiencias añadiendo a 50 c. c. de agua oxigenada comercial, 25 c. c. de electrosol; los matraces que contienen el sistema los llevamos a la estufa a temperatura constante, 36°, y seguimos las varia-

ciones de concentración en agua oxigenada por medio de disolución valorada de permanganato potásico.

He aquí las cantidades por 100 de agua oxigenada descompuesta en algunos casos estudiados:

Gramos de Pt pulverizado.	Relación de volúmenes Pt : O.	TANTO POR CIENTO DE AGUA OXIGENADA DESCOMPUESTA AL CABO DE			
		24 horas.	48 horas.	72 horas.	120 horas.
0,0284	1 : 378	55,87	75,77	85,29	95,38
0,0351	1 : 306	52,30	70,44	81,00	90,85
0,0375	1 : 286	48,31	66,80	78,57	90,36
0,0527	1 : 204	44,95	64,68	74,09	87,83
0,0772	1 : 139	41,09	60,08	72,13	86,26

El resultado de estas experiencias demuestra que el poder catalítico de los electrosoles de platino depende de la cantidad de oxígeno que forma parte de su micela.

RELACIÓN ENTRE LOS VOLÚMENES DE PLATINO Y OXÍGENO ABSORBIDO, QUE CONSTITUYE LA MICELA DEL ELECTROPLATINSOL.
A, 1 vol. de Pt : 378 vol. de O
B, 1 vol. de Pt : 286 vol. de O
C, 1 vol. de Pt : 139 vol. de O
50 c. c. de H_2O_2 (1,55 %). — 25 c. c. de electroplatinsol (0,0075 %). — Temperatura, 36°

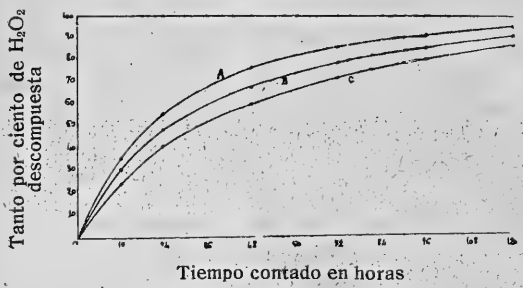


FIG. 1.ª

Para representar gráficamente estos resultados, hemos contado, en un caso, en abscisas el tiempo, y en ordenadas la cantidad de agua oxigenada descompuesta por 100 (fig. 1.ª); estas gráficas representan la totalidad del fenómeno catalítico con sus diferentes velocidades. En otro caso, contamos en abscisas los volúmenes de oxígeno que forman la micela, y en ordenadas el tanto por ciento de agua oxigenada descompuesta; estas gráficas dan idea de la velocidad de la catalisis en sistemas distintos, que se diferencian en la cantidad de oxígeno unida a la micela.

Para fijar más estas ideas, sometimos a la acción del calor, hasta la temperatura del rojo sombra, un peso dado de negro de platino, obtenido por coagulación espontánea de un electrosol; dispersamos después en agua bidestilada esta masa de negro de platino, haciendo una dispersión de con-

centración conocida, y, puesta en presencia del agua oxigenada, la intensidad de la acción catalítica va decreciendo a medida que la acción del calor persiste.

A la temperatura a que operamos se desprende oxígeno del que está unido al platino, y el pequeño poder catalítico que conserva el negro después de calentado representa la pequeña cantidad de oxígeno que retiene, tanto menor cuanto más persistente y más intensa sea la acción del calor.

La fig. 2.ª representa gráficamente esta experiencia en un caso: se refiere a la comparación del poder catalítico de dos sistemas, formado el uno por negro de platino recogido por coagulación espontánea en frío, y el otro por negro de platino idéntico al anterior por su origen, pero calentado después hasta el rojo sombra, durante treinta minutos. Hechas dispersiones de igual concentración con estos dos negros, mezcladas en volúmenes iguales con agua oxigenada, en el primer caso (gráfica A) el fenómeno catalítico se desarrolla normalmente, mientras que en el segundo (gráfica B) la catalisis tiene una velocidad pequeñísima, aun estando en presencia el platino a gran concentración y en masas iguales en los dos casos.

A, 25 c. c. de suspensión acuosa de negro de platino eléctrico (0,1 %).
B, 25 c. c. de suspensión acuosa de negro de platino eléctrico (0,1 %), después de haberlo sometido a la temperatura del rojo.
50 c. c. de agua oxigenada (1,55 %)

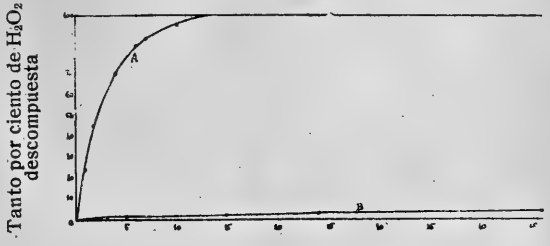


Fig. 2.ª

Luego no reside en el platino, cuya masa es sensiblemente igual en estos dos casos de la gráfica 2.ª, el poder catalítico del catalizador: análoga consecuencia puede deducirse de la serie de experiencias a que se refiere la figura 1.ª, pues con masas de platino en presencia iguales, el poder catalítico aumenta en la relación en que aumenta la cantidad de oxígeno absorbida por la micela en cada caso.

Como consecuencia de estos trabajos, y teniendo en cuenta la constitución que para la micela de platino hemos deducido, creemos que el poder catalítico de los electrosoles de platino reside, no en el platino disperso, sino en el oxígeno que al platino se une en la pulverización eléctrica de tal modo, que consideramos la partícula de platino como un soporte inerte, desde el punto de vista de poder catalítico, que retie-

ne por absorción oxígeno, que es el elemento activo en la catálisis.

Mientras la descomposición del agua oxigenada se realiza, en este caso de catalisis, el sistema platino-oxígeno, que es el catalizador, se transforma, y por esto la reacción, contra lo que corrientemente se afirma, *no es monomolecular* o *de primer orden,* pues otro componente del sistema, además del agua oxigenada, cambia de concentración.

Siendo el catalizador el electrosol de platino, su variación consiste en que disminuye la concentración en oxígeno del sistema platino-oxígeno, que forma el catalizador; mientras tanto, la velocidad de la catalisis disminuye y llega a un límite en el que la velocidad se hace constante, y la reacción es entonces monomolecular o de primer orden, según ya hemos demostrado en otra ocasión *(Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, 21 junio 1920).

La micela dispersa en los coloides no es un sistema estable; es, por el contrario, lugar de incesantes transformaciones, que, en definitiva, conducen a que el coloide pierda su estabilidad: por efecto de estas variaciones, el poder catalítico del coloide se modifica: hemos hecho el estudio experimental de estas variaciones y deducido conceptos que se refieren a edad y a vejez de coloides, que, en el caso que estudiamos de electrosoles de platino, creemos que son debidas a variaciones espontáneas en la concentración en oxígeno del sistema platino-oxígeno. Nos parece indudable que a esta evolución es debida la variación del poder catalítico, que hemos comprobado, en relación con la edad del coloide, ya que la actividad catalítica de estos sistemas la encontramos íntimamente relacionada con la cantidad de oxígeno adsorbido por la micela.

Orientado de este modo el concepto de la acción catalítica de los coloides, se sitúan estos fenómenos catalíticos dentro de un terreno puramente químico, a nuestro juicio en el que deben situarse, y, además, el concepto de micela en los sistemas minerales se identifica con el concepto de micela en los catalizadores bioquímicos o diastasas: en éstas, un soporte orgánico de constitución muy compleja fija iones por adsorción, y el trabajo químico de estos iones determina el proceso catalítico; aquí, en los coloides minerales, considerados como catalizadores, una materia mineral de constitución sencilla fija el elemento activo, y en todos los casos el soporte y el elemento activo se complementan.

Creemos haber demostrado que el oxígeno en los electrosoles de platino desempeña un papel análogo al del manganeso en la lacasa, según dedujo de sus trabajos el profesor Bertrand.

Laboratorio de Investigaciones bioquímicas
de la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

Estudios fundamentales de Geometría sobre las curvas algébricas

por

Olegario Fernández Baños

INTRODUCCIÓN

La Geometría sobre los entes algébricos constituye una vasta e importante rama de la Matemática moderna que, por desgracia, no ha sido publicada todavía en España. Tiene por objeto el estudio de las propiedades invariantes, respecto de las transformaciones birracionales, de una *variedad algébrica* simplemente infinita (curva), doblemente infinita (superficie), etc., etc.

Riemann (1) puede considerarse como el fundador de la teoría respecto a una curva algébrica. *El método trascendente* del inmortal Riemann tomó forma geométrica por obra de Clebsch (2), y en forma completamente sistemática fué desarrollada principalmente la teoría con *método algébrico-geométrico* en la importante Memoria de Brill y Nöther (3).

Con *método algébrico-aritmético* estudiaron la cuestión Kronecker (4), Dedekind y Weber (5).

---

(1) Theorie der Abel'schen Functionen, *Journal für Math.* T. 54, 1857.

(2) Theorie der Abel'schen Functionen de Clebsch y Jordan. *Vorlesungen über Geometrie.* Clebsch-Lindemann, 1876.

(3) Über die Algebraischen Functionen und ihre anwendung in der Geometrie. *Math. Ann.* T. 7 y 23.

(4) Über die Discriminante algebraischer Functionen einer Variabeln. *Journal für Math.* T. 91, 1881.

Grundzüge einer arithmetischen theorie der alg. Curven. *Journal für Math.* T. 92, 1881.

(5) Theorie der Algebraischen Functionen einer Veränderlichen. *Journal für Math.* T. 92, 1882.

En tal situación ocúpanse del asunto Segre y Castelnuovo, de una parte; Klein, Fricke y Picard, de otra; logrando los primeros infundir nuevo espíritu a la teoría, dándole un rumbo más geométrico que sus antecesores, al mismo tiempo que la simplifican y enriquecen.

Las Memorias de Bertini (1) y Segre (2), en las que se citan los trabajos italianos precedentes, señalan una nueva fase de la teoría, que rápidamente adquiere todo su desarrollo en Italia, cuyos geómetras todos se han ocupado de la cuestión, y en especial los citados, Enriques y Severi.

En la imposibilidad de citar la abundantísima bibliografía, sólo indicaremos, como fuente principal, además de las Memorias citadas, el artículo de Enriques en la Enciclopedia, y como exposiciones sistemáticas, el libro de Bertini (3) y las lecciones litografiadas de Klein (4) y de Severi (5). Cultivadores de la teoría son también Zeuthen, Humbert *(Comptes Rendus*, 1893) y Painlevé *(Ann. Ecol. Normal,* 1891).

A fin de facilitar el estudio de la teoría geométrica dicha, presentamos algunos de sus puntos fundamentales en la forma más elemental que hemos podido conseguir. Gracias a las conversaciones habidas con el profesor Enriques, hemos logrado dar cima a nuestra labor. Reciba por ello el testimonio de la más profunda gratitud nuestro insigne maestro.

Si nuestra humilde labor logra verse coronada con el éxito de ganar adeptos en nuestra patria al estudio de tales cuestiones, procuraremos presentar más adelante una reseña de los elementos de la teoría sobre las superficies algébricas, estudio mucho más difícil, aun no completamente sistematizado, y que constituye una gran conquista de la Matemática moderna, conseguida casi exclusivamente por los geómetras italianos, especialmente Castelnuovo, Enriques y Severi. El lector aficionado puede consultar Castelnuovo-Enriques, «Sur quelques récents resultats dans la théorie des surfaces algébriques». *Math. Ann.* T. 48, 1896, y el artículo de la Enciclopedia, trabajos ambos en los que encontrará toda clase de informaciones.

---

(1) La Geometria delle serie lineari sopra una curva piana secondo il metodo algebrico. *Ann. di Mat.* T. XXII, 1894.

(2) Introduzione alla Geometria sopra un ente algebrico. *Ann. di Mat.* T. XXII, 1894.

(3) Introduzione alla Geometria proiettiva degli iperspazi. *Apendice.* Pisa, 1907.

(4) *Uber Riemannsche Flächen.* Göttingen, 1892; Leipzig, 1906.

(5) *Lezioni di Geometria algebrica.* Padova, 1908. Obra la más asequible de todas las citadas.

CAPÍTULO PRIMERO

ALGUNOS CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA TEORÍA DE LAS CURVAS ALGÉBRICAS PLANAS

§ I. *Nociones preliminares*

1. Se llama *curva algébrica plana* el conjunto de puntos *reales* y *complejos* cuyas coordenadas satisfacen la ecuación algébrica

$$f(x, y) = a_{n0}\, x^n + a_{n-11}\, x^{n-1}y + \ldots a_{n-rr}\, x^{n-r}y^r + \ldots + a_{00} = 0 \qquad [1]$$

de coeficientes reales o complejos.

Si el primer miembro de la [1] es *irreducible*, la curva se dice *irreducible*; en el caso contrario se llama *reducible*, *degenerada* o compuesta de tantas líneas cuantos sean los factores componentes de [1]. El grado de la ecuación [1] se llama también *orden* de la curva. Por brevedad de lenguaje diremos frecuente e indistintamente la curva f, la ecuación $f = 0$, para denotar la ecuación [1] o la curva por ella representada.

Como el sistema

$$\left.\begin{array}{l} f(x, y) = 0 \\ a\,x + by + c = 0 \end{array}\right\} \qquad [a]$$

tiene en general n soluciones, y la segunda de sus ecuaciones representa una recta genérica del plano, resulta que una curva algébrica f de orden n y una recta genérica de su plano, se cortan en n puntos. Eliminando una de las variables, tendremos la ecuación

$$f\left(-\frac{by + c}{a}, y\right) = 0 \qquad [2]$$

Si la [2] tiene a raíces iguales, la recta y la curva representadas por el sistema [a] tienen a intersecciones en el punto correspondiente A. Si la [2] fuese de grado $m < n$, se la considera como límite de una ecuación de grado n cuyos $n - m$ coeficientes de mayor grado tienden a cero; en tal caso $n - m$ raíces tienden a infinito y se dice que la recta y la curva tienen $n - m$ puntos en el infinito; basta introducir en [a] coordenadas

homogéneas para ver que tales $n-m$ puntos no son más que $n-m$ raíces $z=0$ que satisfacen al sistema $[a]$. Si una recta tiene con la curva f más de n puntos comunes, forma parte de ésta. Considerada, en efecto, tal recta como eje $x=0$, la ecuación [2] toma la forma

$$f(o, y)=0$$

ecuación en y idénticamente nula (por ser de grado n y tener más de n raíces); lo cual nos dice que los coeficientes de la [1], en los que no entra la x, son todos nulos, y, por consiguiente, que es divisible por x.

Considerando la [1] en coordenadas homogéneas, resulta

$$f(x, y)=\frac{1}{z^n} f(x, y, z)=0$$

Si haciendo variar *con continuidad* los parámetros del polinomio $f(x, y)$, éste se reduce a un polinomio de grado $n-r$,

$$f_{n-r}(x, y)=\frac{1}{z^{n-r}} f_{n-r}(x, y, z);$$

resulta que

$$\frac{1}{z^n} f(x, y, z)$$

se reduce al polinomio

$$\frac{1}{z^{n-r}} f_{n-r}(x, y, z);$$

o sea la ecuación

$$f(x, y, z)=0$$

se reduce a la

$$z^r f_{n-r}(x, y, z)=0$$

la cual representa una línea compuesta de una curva de orden $n-r$ y de la recta del infinito contada r veces.

Si, pues, para determinados valores de sus parámetros, la [1] se reduce a

$$f_{n-r}(x, y)=0$$

la curva se considera todavía de orden n uniéndole la recta del infinito r veces; bien entendido que se considera la curva límite cuando los parámetros de la [1] tienden con continuidad a los valores para los cuales se rebaja su grado.

2. Conviene notar que el orden de una curva f no cambia mediante

proyecciones de ella misma; puesto que las proyecciones son transformaciones homográficas

$$\left.\begin{aligned} x' &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ y' &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ z' &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{aligned}\right\} \qquad [b]$$

las cuales evidentemente transforman el polinomio $f(x, y, z)$ de grado n en otro $f'(x', y', z')$ del mismo grado.

Interpretando las variables x, y como coordenadas de rectas en el mismo plano en que las x, y se consideraban como coordenadas de puntos, tendremos una *curva envolvente* de rectas, cuyas propiedades se obtienen inmediatamente aplicando el principio llamado de la *correlación* o *dualidad* de la Geometría proyectiva.

§ II. *Tangentes. Puntos dobles y múltiples*

3. Sabemos de la Geometría analítica elemental que si

$$f(x, y, z) = 0 \qquad [1]$$

es la ecuación de una curva algébrica plana,

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}x + \frac{\partial f}{\partial y_1}y + \frac{\partial f}{\partial z_1}z = 0 \qquad [2]$$

es la ecuación de la tangente a la curva f en un punto P de coordenadas $(x_1\ y_1\ z_1)$ de la misma.

Como la ecuación [2] tiene siempre dos raíces comunes con la [1] en el punto P, resulta que la tangente tiene siempre dos puntos comunes con la curva en el punto de contacto; propiedad que siendo característica puede servirnos de definición de tangente. Analizando la [2] se observa que pueden ocurrir dos casos:

1.° Que los coeficientes de x, y, z (o sea las derivadas parciales de f respecto a las tres variables) no sean todos nulos. En tal caso el punto se llama *simple* u *ordinario*, y la recta [2] que puede considerarse como límite de las secantes con un punto fijo P y un segundo que tiende a P, moviéndose sobre f, se llama tangente *propia*.

2.° Si las tres derivadas dichas son nulas, la ecuacidn [2] se satisface independientemente de los valores dados a x, y, z, y, por consiguiente, toda recta del plano que pasa por P es tangente a la f: un tal punto P se llama *doble*, y las rectas dichas reciben el nombre de *tangentes impropias*.

Supongamos que el punto P sea el origen de coordenadas; que sea punto simple y que la tangente no se confunda con ninguno de los ejes coordenados.

La ecuación [1] en coordenadas absolutas, tomará la forma

$$f(x, y) = a_{10}x + a_{01}y + a_{20}x^2 + a_{11}xy + a_{02}y^2 + \ldots + a_{n0}x^n + \ldots + a_{0n}y^n = 0, \quad [3]$$

o sea

$$f(x, y) = \varphi_1(x, y) + \varphi_2(x, y) + \ldots + \varphi_n(x, y) = 0,$$

siendo $\varphi_i(x, y)$ formas binarias de grado i.

La ecuación de la tangente es ahora

$$a_{10}x + a_{01}y = 0 \quad (a_{10} \neq 0;\ a_{01} \neq 0). \qquad [4]$$

En el entorno del primer orden (o sea a menos de infinitésimos de segundo orden) la curva viene aproximada en el origen por su tangente, la cual está perfectamente determinada por la [4].

Como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 \neq 0$$

por hipótesis, aplicando el teorema de existencia de las funciones implícitas (1), en el entorno del punto P será válido el desarrollo

$$y = \left(\frac{dy}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 x^2 + \ldots + \frac{f}{i!}\left(\frac{d^iy}{dx^i}\right)_0 x^i + \ldots, \qquad [5]$$

o sea

$$y = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \ldots + a_ix^i + \ldots,$$

que tomando un número finito de términos, representa una parábola de orden igual al subíndice i del último término que se tome del desarrollo, la cual se dice *parábola osculatriz* de orden i a la curva en su punto simple P. Esta parábola aproxima la curva a menos de un infenitésimo de orden $i+1$, y está perfectamente determinada por la condición de pasar por un punto simple dado, y tener en él con la curva un contacto $(i+1)$ punto. En el caso que

$$a_2 = a_3 = \ldots = a_i = 0,$$

la parábola dicha se reduce a la recta $y = a_1x$ tangente a la curva (más la recta del infinito contada $i - 1$ veces) con un contacto $(i + 1)$ punto, la cual nos da la aproximación dicha.

---

(1) Rey Pastor, *Análisis algebraico*, en litografía, pág. 247.

4. Si el punto P es doble resulta $a_{10}=a_{01}=0$ en la 4), y, por consiguiente, toda recta $y=mx$ que pase por P tiene dos intersecciones (al menos) en dicho punto con la curva. Recíprocamente, si toda recta que pase por P debe tener dos intersecciones (al menos) en dicho punto con la curva, como P está en el origen, el sistema formado por la [3] y la $y=mx$, o sea

$$y = mx$$
$$x(a_{10}+a_{01}m)+x^2(a_{20}+a_{11}m+a_{02}m^2)+\ldots+x^n(a_{n0}+\ldots+a_{0n}m^n)=0$$

debe tener al menos dos soluciones $x=y=o$ independientemente del valor de m, y, por consiguiente, $a_{10}=a_{01}=0$. Si los coeficientes de los términos de 2.° grado de la 3) no son todos nulos, la ecuación $a_{20}+a_{11}m+a_{02}m^2=0$, nos da dos valores de m, que son los coeficientes angulares de las dos rectas

$$a_{20}x^2+a_{11}xy+a_{02}y^2\equiv\varphi_2(xy)=0 \qquad [6]$$

que tienen tres puntos (contacto tripunto) comunes con la curva en el punto P: estas dos rectas se llaman *tangentes principales*, en el punto doble, a la curva. Si ambas tangentes son *reales* y *distintas* o *imaginarias conjugadas*, el punto doble se llama simplemente *Nodo*, y también *Punto aislado* en el segundo caso; si las dos tangentes son *reales* y confundidas en una, el punto se llama *Cúspide*. En el caso de *Nodo* la función $y(x)$ que tiene dos valores $y=0$ para $x=0$, admite en el entorno de P dos desarrollos en serie convergente

$$\left.\begin{aligned} y &= a_1x+a_2x^2+a_3x^3\ldots+a_ix^i \\ y &= b_1x+b_2x^2+b_3x^3\ldots+b_ix^i \end{aligned}\right\} \qquad [7]$$

donde

$$\begin{aligned} y &= a_1x \\ y &= b_1x \end{aligned}$$

son las ecuaciones de las dos tangentes principales. Los dos desarrollos de 7) son distintos, por ser $a_1\neq b_1$. Por tanto, la curva consta de dos ramas lineales, cada una de las cuales tiene su parábola osculatriz, y tiene como 1.ª aproximación una de las tangentes principales dichas. Resulta, pues, que «*En un Nodo la curva viene representada por las dos ecuaciones* 7), *que representan dos parábolas osculatrices a las dos ramas* (una a cada una) *de la curva, cuyas dos tangentes principales dan la aproximación de la misma en el entorno de primer orden.*» Desde el punto de vista algébrico no hay, pues, distinción entre *Nodo* (punto doble con tangentes reales y distintas) y *Punto aislado*,

razón por la cual empleamos el término genérico *Nodo* para ambos casos.

Si se trata de una *Cúspide,* y suponemos también que no se anulan todos los términos de 2.° grado de la 3); que la tangente principal se tome como eje de las x, y que sólo sea tangente tripunto, la ecuación 3) será de la forma

$$y^2 = kx^3 + b_1 x^2 y + b_2 xy^2 + b_3 y^3 + \ldots \qquad [8]$$

donde $k \neq 0$. En este caso no existen dos desarrollos distintos en serie 7) como en el caso del *Nodo*, pues si los hubiese, como las dos parábolas osculatrices tendrían la misma tangente, ésta tendría con la curva compuesta de las dos parábolas dichas (y, por tanto, con la curva misma) cuatro puntos de contacto, contra la hipótesis. Resulta, pues, que en una *cúspide ordinaria de 1.ª especie* (punto doble cuya tangente tiene con la curva contacto tripunto solamente) *la-curva tiene una sola rama con dos valores* $y = 0$, los cuales se cambian entre sí cuando la variable compleja da una vuelta en torno al origen, de modo que no comprenda puntos críticos de la función $y\ (x)$. Una primera aproximación de la curva 8) en un tal punto nos la da la cúbica $y^2 = kx^3$, en la cual se ve que siendo

$$x = \rho e^{\theta i}; \quad i = \sqrt{-1},$$

resulta

$$y_1 = \sqrt{k\rho^3}\, e^{\frac{3i\theta}{2}}; \quad y_2 = -\sqrt{k\rho^3}\, e^{\frac{3\theta i}{2}}$$

valores que se cambian entre sí cuando θ aumenta en 2π.

5. Un razonamiento completamente análogo al que hemos hecho para el punto doble, nos dice que *la condición necesaria y suficiente para que un punto dado* (que se puede suponer en el origen) *sea r-plo* (y no $(r+1)$-*plo*) *es que en la* [3] *se anulen todos los coeficientes de las formas*

$$\varphi_1(x, y),\ \varphi_2(x, y),\ \ldots,\ \varphi_{r-1}(x, y)$$

y no todos los de la

$$\varphi\ (x, y);\ r \leqq n.$$

En un tal punto tiene la curva r tangentes principalcs cuya ecuación complexiva es

$$\varphi_r(x, y) = 0.$$

Si el contacto de toda tangente principal con la curva es solamente $(r+1)$*-punto, se llama punto r-plo ordinario.*

En el caso que un punto (que supondremos origen de coordenadas) sea *r-plo ordinario*, puede suceder:

a) Que las *r* tangentes principales sean todas distintas. En tal caso, considerando los ejes coordenados en posición genérica (esto es, distintos de las tangentes principales), un razonamiento completamente análogo al caso del *Nodo*, nos dice que en el entorno de un tal punto la función $y(x)$ admite *r* desarrollos en serie convergente

$$y_s(x) = a_s x + b_s x^2 + c_s x^3 + \ldots \quad s = 1, 2, \ldots r \qquad [9]$$

representantes (cuando sea finito el número de términos) de *r* parábolas distintas osculatrices cada una a su respectiva rama de la curva. Tales ramas se llaman *lineales* y la curva se comporta en dicho punto como si tuviera en él *r* puntos simples, uno en cada rama.

b) Que las *r* tangentes se confundan en una. Entonces el punto se llama *cúspide ordinaria de orden r.*

Considerada la única tangente principal como eje de las x, la curva vendrá representada por la ecuación

$$y^r = kx^{r+1} + c_1 x^r y + c_2 x^{r-2} y^2 + \ldots + c_r y^r + \varphi_{r+2}(x, y) + \ldots \qquad [10]$$

donde $k \neq 0$ por hipótesis. Procediendo como en el caso de la cúspide ordinaria de primera especie, la hipótesis de que la tangente cuspidal sólo tenga un contacto $(r+1)$-punto con la curva, nos conduce al siguiente resultado:

En un punto cuspidal ordinario de orden r la curva tiene una rama única; los r valores y (x) en dicho punto forman un ciclo cuando la x gira en torno al origen dentro de un círculo que no contenga ningún otro punto crítico, y viene aproximada por la curva $y^r = Kx^{r+1}$ *que recibe el nombre de hiperparábola osculatriz.*

c) Si $h < r$ tangentes se confunden en una, siendo las $r-h$ restantes distintas y con contacto $(r+1)$-punto como la primera, *la curva se descompone en r—h ramas lineales y una rama cuspidal ordinaria de orden h*, como caso mixto de los dos anteriores. La ecuación será de la forma

$$y^h (y - m_1 x) \ldots (y - m_{r-h} x) = kx^{r+1} + d_1 x^r y + \ldots \qquad [11]$$

donde $m_1 m_2 \ldots m_{r-h}$ son los coeficientes angulares de las diversas tangentes a las ramas lineales, y la tangente *h-pla* se toma como eje de las x, y por hipótesis k y todos los coeficientes angulares m son diversos de cero.

Dividiendo la [11] por x^{r-h} resulta

$$y^h\left(\frac{y}{x} - m_1\right) \ldots \left(\frac{y}{x} - m_{r-h}\right) = kx^{h+1} + d_1 x^h y + \ldots$$

en la cual se observa que para valores $y\ (x)$ correspondientes a la rama que se ha supuesto tangente al eje x, los factores $\frac{y}{x} - m_i$ son todos constantes (porque la dirección de la tangente contada h veces es diversa de todas las otras $r-h$ direcciones), resultando así una rama cuspidal ordinaria de orden h.

d) En general, siendo el punto *r-plo ordinario*, las r tangentes principales coincidirán a grupos de ν_s , siendo $\nu_1 + \nu_2 \ldots \nu_s = r$. Como se sabe, de la teoría de funciones algébricas (Bianchi: *Lezioni sulla teoria delle funcioni di variabile complessa,* cap. VII, Spoerri. Pisa, 1916) los r valores de $y\ (x)$ para $x = 0$, cuando x hace un giro en torno al origen dentro de un círculo que no contenga ningún otro punto crítico, se cambian entre sí formando una sustitución que se descompone en ciclos de orden ν tales que $\nu_1 + r_2 + \nu_s = r$. La curva—se dice en tal caso—se descompone en s ramas de órdenes $\nu_1\ \nu_2 \ldots\ \nu_s$. Para cada rama existe el desarrollo en serie de Puisseux

$$y = at + bt^2 + ct^3 + \ldots \qquad [12]$$

$$t = x^{\frac{1}{\nu}}$$

(ν es entero y positivo) en el entorno del punto que se toma como origen de coordenadas. Cuando el orden $\nu > 1$ la rama suele decirse *superlineal,* en contraposición a *rama lineal* cuando $\nu = 1$. Para evitar confusiones posibles conviene distinguir entre *orden del ciclo* (o sea orden de polidromía de la función elemental $y\ (x)$ y *orden de la rama* de la curva (o sea número de puntos de intersección de dicha rama con una recta genérica infinitamente próxima al punto de la curva que se considera). Si los ejes se toman en posición genérica, ambos órdenes coinciden, pues el desarrollo en serie será

$$y = ax + bx^{1+\frac{1}{\nu}} + \ldots qx^{1+\frac{\mu}{\nu}} + \ldots a \neq 0$$

donde se ve que la recta genérica $y = ax + \varepsilon$ (ε infinitamente pequeño) corta la rama en ν valores infinitamente próximos a cero. Cortando, en cambio, por la tangente $y = ax$ resultan $\nu + \mu$ valores próximos a cero (μ vale 1 cuando el punto es múltiplo ordinario). El número μ se llama clase de la rama. Cuando dicha tangente se toma como eje de las y, el orden

del ciclo resulta $\nu + \mu$, porque viene la rama representada por una serie de potencias $x^{\frac{1}{\mu+\nu}}$. (Enriques Chisini: *Teoría Geom.*, libro 4.°, pág. 331.)

Cuando alguna de las tangentes principales en un punto *r-plo* de la curva tiene un contacto $(r + h)$—punto $(h > 1)$, se dice que la curva tiene en él una *singularidad extraordinaria*. Si cada rama es lineal, la función vendrá representada en el entorno del punto (tomado como origen y con ejes en posición genérica) por los desarrollos en serie

$$y_s(x) = a_s x + b_s x^2 + c_s x^3 + \ldots \qquad [12$$

$$s = 1, 2 \ldots r$$

representantes de las parábolas osculatrices a las ramas lineales respectivas. Si dos de estas parábolas son tales que sus primeros h coeficientes son iguales; esto es, por ejemplo, $a_1 = a_2$; $b_1 = b_2 \ldots$, y no lo son los que ocupan el lugar $(h + 1)$-ésimo, se dice que las dos ramas lineales correspondientes tienen h puntos infinitamente próximos al origen. Si dos cualesquiera de las r parábolas cumplen tal condición, el punto *r-plo* se dice *singular de especie h* (para $h = 0$ resulta, pues, el punto *r-plo* ordinario), o también que *las ramas lineales tienen h puntos comunes infinitamente próximos al origen* además de éste (puesto que los tienen sus parábolas osculatrices, por las cuales vienen representadas) (1).

Todos los resultados de este párrafo tienen sus correspondientes cuando la curva se considera como envolvente de tangentes. En particular, notaremos que al *Nodo* con tangentes reales corresponde la *tangente doble* con dos puntos reales y distintos de contacto; al *Nodo* con tangentes imaginarias conjugadas, la *tangente doble* con dos puntos imaginarios conjugados de contacto; al *Punto cuspidal ordinario de orden 2,* la *tangente de inflexión ordinaria de clase 2*, ya conocidas por el lector que ha estudiado Geometría analítica. Seguir indicando los resultados correlativos, es en este caso una buena gimnasia mental, pero de escaso interés matemático.

---

(1) El problema de la singularidad extraordinaria con ramas no lineales es mucho más complicado. Un estudio completo, tanto con ramas lineales como superlineales, puede verse en Enriques Chisini (ob. cit., libro 4.°), de cuya página 345 transcribimos el siguiente resultado: «La singularidad constituída por $s > 1$, puntos dobles sucesivos a 0 sobre una rama lineal, es, en general, un *tacnodo* de especie s constituído por dos ramas lineales que tienen un contacto de orden s. Caso particular del *tacnodo* de especie s es la *cúspide de especie s*, para la cual las dos ramas se confunden en una; dicha cúspide, a su vez, admite como caso particular el *tacnodo de especie* $s + 1$.»

§ III. *Intersección de dos curvas algébricas planas*

6. Según el teorema de Bezout, *dos curvas algébricas planas* (sin partes comunes) *de órdenes m y n, respectivamente,*

$$f_m(x, y) = 0; \quad \varphi_n(x, y) = 0$$

se cortan en mn puntos.

Recordemos que para hallar las soluciones del sistema

$$f_m = 0 \; \varphi_n = 0$$

se elimina una de las variables y se obtiene una función de la otra $R(x)$, verbigracia, llamada *resultante*, de cuyas raíces depende la solución del problema.

Supuesto que exista la resultante, su grado depende de *mn*, y, por consiguiente, el número de las intersecciones de las curvas f y φ es una función de *m* y de *n*; como se trata de una función algébrica, aplicando el principio de continuidad pueden hacerse degenerar $f_m = 0$ y $\varphi_n = 0$ en *m* y *n* rectas, respectivamente, obteniéndose así como resultado que *mn* son los puntos comunes a las curvas dichas. En la consideración de la resultante pueden presentarse los casos siguientes:

a) Que la resultante sea idénticamente nula por tener más de *mn* raíces. Este caso queda excluído, porque entonces los polinomios $f_m(x, y)$ y $\varphi_n(x, y)$ tendrían un divisor común, y las curvas alguna parte común, contra la hipótesis.

b) Que el grado de $R(x)$ *sea menor de mn.* En tal caso, mediante el uso de coordenadas homogéneas, se observa (como en el caso de la intersección de una curva con una recta de su plano) que las curvas tienen tantas intersecciones en el infinito (llamadas *intersecciones asintóticas*) cuantas sean las unidades en que se ha rebajado el grado de la resultante.

c) Que $R(x) = 0$ *tenga raíces múltiples.* Puede suceder que a un solo valor $x = x_1$ correspondan α valores distintos de y, o sea que una paralela al eje y corte a las dos curvas en α puntos comunes distintos. Esta accidentalidad depende de la posición de los ejes coordenados, y, por tanto, no es intrínseca al problema. Basta una pequeña rotación de los ejes para que la $R(x) = 0$ pueda considerarse como límite de otra función de x de grado *mn* con α raíces que tienden a la $x = x_1$ α-*pla* para

la $R(x) = 0$. En los demás casos de raíces múltiples de la resultante

$$R(x) = \Pi(y_m - y_n), \qquad [1]$$

donde y_m e y_n son las raíces y de las dos ecuaciones

$$f_m(x, y) = 0, \quad \varphi_n(x, y) = 0,$$

es preciso un profundo análisis de la singularidad (superior al plan que nos hemos propuesto) que permita estudiar el contacto de las diversas ramas en puntos múltiplos infinitamente próximos. Nos limitaremos, pues, a las breves indicaciones siguientes:

1.ª *Si un punto es* SIMPLE *para las dos curvas*, y éstas, además, *tienen en él un contacto r-punto, cuenta por r intersecciones*. En efecto: sus parábolas osculatrices (supuesto el punto en el origen y los ejes en posición genérica),

$$y_1 = a_1x + a_2x^2 + \ldots + a_{r-1}x^{r-1} + a_rx^r + \ldots + a^ix^i$$
$$y'_1 = a_1x + a_2x^2 + \ldots + a_{r-1}x^{r-1} + b_rx^r + \ldots + b_ix^i$$

tienen r puntos comunes en el origen y nos dan en el entorno de éste r raíces iguales para la [1].

2.ª Si el punto es r-plo para f, y s-plo para φ, pero *ordinario*, y con *tangentes distintas* para ambas, las intersecciones absorbidas en él son *rs;* porque todas las ramas son lineales y éstas se cortan en puntos simples.

3.ª Si dos ramas son en un punto de órdenes ν_1 y ν_2, respectivamente, y con distinta tangente, las intersecciones absorbidas en él son $\nu_1\,\nu_2$; pues cada rama cuenta por tantas lineales como indica su orden.

4.ª Una rama lineal y otra cuspidal ordinaria y de orden ν en un mismo punto absorben en él ν o $\nu + 1$ intersecciones, según que sus tangentes sean distintas o coincidan.

5.ª Si ambas ramas son cuspidales ordinarias, y con la misma tangente, de 3.ª y 4.ª, resulta que las intersecciones en un tal punto son tantas como indica el producto de sus órdenes, más tantas unidades como indique el menor de los órdenes. Todas estas indicaciones se reducen a cortar cada rama con todas las demás, considerando sus órdenes y sus contactos.

§ IV. *Sistemas lineales*

7. Si consideramos los coeficientes de la ecuación de una curva algébrica $f_n(x, y) = 0$ [1], general, de grado n, como parámetros variables, resulta una ecuación lineal homogénea con

$$1+2+3+\ldots n+1=\frac{(n+1)(n+2)}{2}=\frac{n(n+3)}{2}+1=N$$

coeficientes, como se ve, ordenando respecto a una de las variables. Como dado un valor a dichos parámetros, esto es, un grupo de N números (reales o complejos), se determina una curva de orden n y al mismo tiempo un punto de un espacio de N—1 dimensiones, y recíprocamente; resulta que entre las curvas f_n y los puntos de un espacio E_{N-1} puede establecerse una correspondencia *proyectiva* (1). Por tanto, al conjunto de las curvas f_n son aplicables todas las propiedades de los espacios *lineales abstractos* de N—1 dimensiones (2); entre tales propiedades recordemos las siguientes:

a) El conjunto de las curvas planas algébricas de orden n *es un sistema lineal de* $\frac{n(n+3)}{2}$ *dimensiones.*

b) S *curvas de un tal sistema linealmente independientes, determinan un sistema lineal de* s—1 *dimensiones contenido en aquél:* el nuevo sistema de $s-1$ dimensiones queda determinado por s cualesquiera de sus curvas linealmente independientes. Si $s = 2$, el sistema se llama *haz,* y si $s = 3$, se dice *red.*

c) Dos sistemas lineales de α y μ *dimensiones, respectivamente, contenidos en el sistema* E_{N-1} *dado, y que tengan solamente un sistema de* ν *dimensiones común, determinan otro sistema de* $\alpha+\mu-\nu$ *dimensiones; si no tienen elemento alguno común, el sistema que determinan tiene* $\alpha+\mu+1$ *dimensiones.*

---

(1) Llamamos correspondencia proyectiva entre dos conjuntos Γ y Ω a toda correspondencia *biunívoca* entre sus elementos, tal que a los elementos de un sistema lineal (caso particular, elementos sobre una recta) corresponden los elementos situados en otro sistema lineal correspondiente del mismo número de dimensiones.

(2) Rey Pastor: *Fund. de la Geom. Proy. Sup.*, cap. III, § 5, 6.

Fernández Baños: *Estudio sintético de los espacios complejos de* n *dimensiones*, cap. I.

d) Dos sistemas lineales de α y μ, *dimensiones respectivamente, contenidos en* E_{N-1} *tienen al menos un sistema común de* $\alpha + \mu - (N-1)$ *dimensiones.* Si $\alpha + \mu - (N-1)$ es negativo, los sistemas dados no se cortan en general, y si es cero, tienen un solo elemento (sistema de dimensión cero) común.

e) Dada una relación lineal entre los coeficientes de la curva f, entre dicha relación y la ecuación general $f(x, y) = 0$ podemos eliminar un parámetro o determinarlo en función de los restantes, obteniendo un sistema con una dimensión menos. El conjunto de todas las curvas f que satisfacen a la relación dicha, forman, pues, un sistema con una dimensión menos contenido en el general E_{N-1}, que queda determinado por $N-1$ de sus curvas linealmente independientes. Si son en general r condiciones lineal, mente independientes, el conjunto de las curvas de E_{N-1} que las satisfacen, forman un sistema de $N-1-r$ dimensiones, el cual queda determinado por $N-r$ cualesquiera de sus curvas linealmente independientes. Recíprocamente, el conjunto de las curvas del sistema E_{N-1} que pueden obtenerse como combinaciones lineales de $N-r$ de ellas, linealmente independientes, forman un sistema que puede determinarse mediante r condiciones linealmente independientes entre los coeficientes de la ecuación $f(x, y) = 0$ en otros términos, r *condiciones lineales independientes entre los coeficientes de* $f(x, y) = 0$ *determinan un sistema de curvas expresables como combinaciones lineales de* $N-r$ *curvas independientes del sistema mismo, y recíprocamente.*

f) Si un sistema Γ *de puntos* (curvas de orden n) *determinados por N coordenadas homogéneas, contiene la recta* (haz) *determinada por dos cualesquiera de sus puntos, es lineal.*

Todas estas propiedades, cuya demostración directa para el conjunto de las curvas de orden n no ofrece dificultad alguna, son de uso frecuentísimo en geometría, y como son las mismas de los *espacios lineales puntuales* con número finito de dimensiones, usaremos siempre el tan comodísimo como fácil y riguroso lenguaje hiperespacial. El hallarse ya publicadas en español nos proporciona alguna brevedad en este lugar.

En vez de sistema de r dimensiones diremos, a veces, por brevedad, sistema $_{\infty}r$, significando con ello un sistema algébrico que depende de r parámetros independientes. No debe confundirse un sistema de r dimensiones con un sistema lineal de r dimensiones. Y excusado es advertir que nada tiene que ver esta notación con la usada en la aritmética trasfinita recientemente introducida en España por Rey Pastor. Por ejemplo, las cónicas de un plano que pasan por 4 puntos, tales que 3 no estén en línea recta, forman un *sistema lineal* con una dimensión; las cónicas que pasan por 3

puntos no alineados y tangentes a una recta genérica de su plano forman también un sistema ∞^1, pero no *lineal*. Cuando el sistema tiene r dimensiones, el número de los elementos del sistema que satisfacen a r condiciones lineales independientes se llama *índice del sistema*.

8. Dar un punto situado en la curva f equivale a dar una relación lineal entre sus coeficientes; y dar $\frac{n(n+3)}{2}$ puntos independientes equivale a determinar la curva, puesto que su ecuación no cambia por multiplicar sus dos miembros por una constante.

Si se dan dos puntos sobre la curva, y uno de ellos tiende (moviéndose siempre sobre la misma) con continuidad a confundirse con el otro, o sea, si se dan un punto y la tangente en él a la curva, resultan dadas dos condiciones lineales entre los parámetros de la ecuación $f = 0$. La demostración analítica es inmediata, ya que dado un punto se pueden calcular las derivadas

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \quad \frac{\partial f}{\partial y}, \quad \frac{\partial f}{\partial z}$$

en él, las cuales, debiendo ser proporcionales a los coeficientes de la recta dada, nos dan dos relaciones lineales entre los coeficientes de f. Análogamente, el paso de una curva por un punto dado P y otros $s-1$ que tienden a él sucediéndose sobre una parábola de orden $s-1$, la cual tiende a confundirse con la parábola de orden $s-1$ osculatriz de la curva $f(x,y)=0$, nos da s condiciones lineales entre sus parámetros, como se ve, escribiendo la ecuación de la parábola de orden $s-1$ osculatriz a la curva f en su punto P, y comparándola con la parábola dada, que por hipótesis debe ser osculatriz.

Exigir que un punto *dado* sobre una curva (el cual puede siempre suponerse situado en el origen) sea r-plo para ésta, equivale a fijar $\frac{r(r+1)}{2}$ condiciones lineales entre sus parámetros (5). Nótese que si un punto es $(s-1)$-plo para una curva, y se quiere que sea s-plo, las nuevas relaciones lineales que se añaden son s. Decir que la curva debe ser tangente a una recta dada (en coordenadas puntuales) no es dar una relación lineal, como se sabe por la geometría analítica elemental; y decir que debe tener un punto doble (no asignando la posición), tampoco, porque el anulamiento del discriminante de f no es una relación lineal entre sus coeficientes.

El conjunto de puntos comunes (si existen) *a todas las curvas* f *de un sistema de dimensiones cualesquiera* se *llama* BASE DEL SISTEMA.

Dadas dos curvas algébricas planas f_1 y f_2 de orden n, sin partes comunes, se cortan en n^2 puntos, por los cuales pasan las ∞^2 curvas del haz $\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 = 0$. Por otra parte $\frac{n(n+3)}{2}$ puntos genéricos del plano determinan una curva f de orden n, y se tiene

$$n^2 - \frac{n(n+3)}{2} = \frac{n(n-3)}{2} > 0, \text{ si } n > 3.$$

Tal aparente contradicción (paradoja de Cramer) desaparece observando que los n^2 puntos dichos no son genéricos; esto es, no ofrecen condiciones independientes.

Si observamos que una curva algébrica f de orden n que pase por los n^2 puntos comunes a f_1 y f_2, y, además, por un punto genérico del plano, está determinada, pues otra que pasase por dichos $n^2 + 1$ puntos tendría con ella infinitos puntos comunes, tendremos el siguiente resultado: «*Las curvas* f *de orden* n *que, sin partes comunes, pasan por los* n^2 *puntos de intersección de dos* f_n *no tienen más que un parámetro libre, y, por consiguiente, el paso por los* n^2 *puntos dichos, absorbe* $\frac{n(n+3)}{2} - 1$ *parámetros.*» Por tanto, podemos enunciar el

TEOREMA.—«*Las curvas de orden* n *que pasan por* $\frac{n(n+3)}{2} - 1$ *puntos genéricos del plano, pasan como consecuencia por otros*

$$n^2 - \frac{n(n+3)}{2} + 1 = \frac{(n-1)(n-2)}{2},$$

pertenecientes a la intersección de dos de tales curvas.»

COROLARIO.—*Todas las cúbicas planas que pasan por 8 puntos simples de una cúbica* f = 0, *pasan, por consiguiente, por un noveno punto de la misma;* resultado que basta por sí solo para construir gran parte de la teoría de la cúbica plana (1). En la imposibilidad de detenernos a mostrar con varios ejemplos la fecundidad del teorema anterior, indicaremos cómo con él se demuestra el teorema de Pascal. «*Si un exágono* 1-2-3-4-5-6-1 *está inscrito en una cónica* C, *los pares de lados opuestos* 12, 45; 23, 56; 34, 61 *se cortan en tres puntos* P, Q, R, *situados en línea recta.*» Considerando, en efecto, las cúbicas

f_3 compuesta de C y la recta PQ;
f_3' — de las rectas 12, 34, 56;
f_3'' — de las rectas 23, 45, 61.

(1) Enriques: *Chisini.*, libro II, cap. II.

Resulta que las f_3' y f_3'' pasan por los nueve puntos mencionados; mas como la f_3 pasa por el octavo punto, y el noveno R no está en la cónica C, deberá estar en la recta PQ c.d.d.

§ V. *Teorema* (de Nöther) *llamado* $Af + B\varphi$

9. De gran importancia es en la geometría algébrica el problema de averiguar cuándo un *sistema* de entes algébricos es *lineal*. Si los entes algébricos son curvas planas del mismo orden, y el sistema es simplemente infinito, resuelve la cuestión el conocido *Principio de Lamé*.

«*Dadas dos curvas* f_1 y f_2 *planas del mismo orden, toda otra* f_3 *del mismo orden que pase por sus puntos comunes pertenece al haz*

$$f_3 = \lambda f_1 + \mu f_2.»$$

La recíproca es obvia.

El teorema admite como excepción el caso en que, prescindiendo de las partes comunes, f_1, f_2 y f_3, sean compuestas con las curvas de un haz contadas dos o más veces (1).

El principio de Lame, cuya extensión ya fué indicada por el autor, fué generalizado por Gergonne en su teorema (2). «*Si entre los* n^2 *puntos de intersección de dos curvas algébricas* f_1 *y* f_2 *existen* nm $(m < n)$ *situados sobre una curva* ψ *irreducible, los restantes* $n(n - m)$

---

(1) En el plano la cuestión se resuelve demostrando que es *característica* de los sistemas lineales ∞^r la siguiente propiedad: «Todo sistema *algébrico* (irreducible) ∞^r *de curvas sin partes múltiples variables, tal que por r puntos genéricos del plano pasa una, es lineal.*» Enriques, Op. cit., vol I, pág. 233. El problema en toda su amplitud ha sido resuelto casi simultáneamente por Castelnuovo *(Acc. Torino*, junio 1893) con el siguiente teorema: «Sobre una curva algébrica una serie ∞^r $(r > 1)$ de grupos de puntos tales que r puntos genéricos están en un solo grupo, es lineal, excepto el caso en que los grupos estén compuestos, reuniendo r a r los grupos de una involución simplemente infinita, no racional (de grado ≥ 1)», y por Enriques (*Rend Acc. Lincei.* Roma, julio 1893), al demostrar «sobre la variedad M de dimensión $k > 1$ una serie algébrica ∞^r de M_{k-1} (ente algébrico de $k - 1$ dimensiones) irreducibles, tales que $r > 1$, y que por r puntos genéricos de M pase una sola M_{k-1}, es lineal.» Véase Segre «Introduzione alla geom. sopra un entre alg.». *Ann. di Mat.*, 1894. Se. II. T. 22, pág. 66, y Bertini, «Introduc. alla geom», página 222.

(2) *Ann. de Mat.* T. 17, 1827.

están también sobre una curva de orden $n-m$. Abreviadamente,

$$\lambda f_1 + \mu f_2 = \psi_m \theta_{n-m}.»$$

Con este teorema se llega fácilmente al de Jacobi (1). «*Las curvas de orden n que pasan por* $mn - \frac{(m-1)(m-2)}{2}$ *puntos genéricos de una curva de orden m, pasan, por consiguiente, por otros* $\frac{(m-1)(m-2)}{2}$ *fijos de ella.*» Todos ellos son casos particulares del teorema de Nöther que es fundamental en la teoría sobre una curva algébrica. Por simplicidad de la demostración y con el fin de que se vea claramente la línea del razonamiento, consideramos primero el caso en que las curvas f y φ se corten en mn puntos simples y distintos todos. De este modo el caso en que tengan puntos comunes múltiples, no ofrecerá ninguna dificultad.

1.° «*Dadas dos curvas planas* f_m *y* φ_n *de órdenes m y n respectivamente, sin partes comunes, toda curva* ψ_l *de orden l que pase por los mn puntos simples y distintos comunes a* f_m *y* φ_n, *tiene su ecuación de la forma*

$$A_{l-m} f_m + B_{l-n} \varphi_n = 0;$$

y recíprocamente.»

A_{l-m} y B_{l-n} son polinomios de grados $l-m$ y $l-n$ respectivamente. El recíproco, o sea, que toda curva cuya ecuación sea de la forma

$$A_{l-m} f_m + B_{l-n} \varphi_n = 0,$$

pasa por los mn puntos comunes a f_m y φ_n, es obvia. Para demostrar el directo, consideremos:

a) Que l sea bastante grande. En tal caso, el paso de una curva ψ_l por mn puntos, ofrece condiciones todas independientes, y como el sistema de las ψ_l está contenido en el sistema de las

$$A_{l-m} f_m + B_{l-n} \varphi_n = 0,$$

bastará demostrar que entrambos sistemas tienen la misma dimensión. La dimensión del sistema de las

$$\psi_l \text{ es } \frac{l(l+3)}{3} - mn.$$

---

(1) *Journal für Math.* T. 15, 1836.

Para calcular la dimensión del sistema

$$Af + B\varphi = 0,$$

en el que f y φ son dadas, parece a primera vista que basta sumar los coeficientes de A y B y restar una unidad; pero obsérvese que dada una curva

$$Af + B\varphi = 0.$$

cualquiera, puede representársela también por la ecuación

$$(A - C_{l-m-n}\varphi)f + (B + C_{l-m-n}f)\varphi = 0, \quad A - C_{l-m-n}\varphi$$

y $B + C_{l-m-n}f$ son polinomios del mismo grado que A y B respectivamente, siendo arbitrarios los coeficientes de C_{l-m-n}. Por tanto, la dimensión del sistema $Af + Bf = 0$ es

$$\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{2} + \frac{(l-n+1)(l-n+2)}{2} - \frac{(l-m-n+1)(l-m-n+2)}{2} - 1 = \frac{l(l+3)}{2} - mn \quad c.d.d$$

Luego para l bastante grande, resulta

$$\psi_l = A_{l-m} f_m + B_{l-n}\varphi_n \qquad [1]$$

o sea

$$\psi_l \equiv B_{l-n}\varphi_n \text{ (mód. } f_m) \qquad [1']$$

que nos dice *que si de los ml puntos én que ψ_l y f_m se cortan, m n están en una curva φ_n de orden n, los m (l—n) restantes están sobre otra B_{l-n} de orden $l-n$; o sea, que para los efectos de la intersección con f, la curva ψ puede sustituirse por las φ y B* (1).

b) Si el teorema es cierto para l, también para $l-1$. Consideremos, al efecto, una ψ_l compuesta de una ψ_{l-1} y de una recta r, la cual no pase por ningún punto común a f y φ. Entonces, en virtud de [*a*] tendremos

$$r\psi_{l-1} = A_{l-m} f_m + B_{l-n}\varphi_n; \quad r\psi_{l-1} \equiv B_{l-n}\varphi_n \text{ (mód. } f_m); \qquad [2]$$

Si r divide a B_{l-n} el teorema queda demostrado. Si no lo divide, para los puntos comunes a r y f resulta

$$0 = 0 + B_{l-n}\varphi_n; \quad B_{l-n}\varphi_n \equiv 0 \text{ (mód. } f_m)$$

---

(1) Este lenguaje geométrico empleado para enunciar este teorema, facilita mucho los razonamientos.

y, por consiguiente, la curva B_{l-n} pasa por los puntos

$$r = 0 \quad f_m = 0$$

y en virtud de [a] tendremos

$$B_{l-n} = r\,B_{l-n-1} + \alpha f_m;$$

que sustituída en la [2] nos da

$$r\psi_{l-1} \equiv r B_{l-n-1}\,\varphi_n \,(\text{mód } f_m);$$

o sea

$$\psi_{l-1} \equiv B_{l-n-1}\,\varphi_n \,(\text{mód. } f_m) \quad c.d.d.$$

2.° «*Toda curva algébrica plana* ψ_l *que pasa con la multiplicidad* i + h − 1 (*al menos*) *por todo punto* P i-plo *de* f_m *y h-plo de* φ , *tiene su ecuación de la forma* A f + B φ = 0», donde A y B son como en el caso primero. La multiplicidad de P se supone ordinaria, y A y B pueden elegirse en forma que las curvas A = 0, B = 0, pasen por todo punto P con la multiplicidad $h - 1$ e $i - 1$ respectivamente.

La demostración del caso segundo no ofrece ya ninguna dificultad, porque no difiere esencialmente de la que hemos dado para el caso primero; por esta razón seremos más breves.

El teorema recíproco es inmediato. Para el directo, enunciado, consideremos:

a') *Que l sea bastante grande.* En tal caso, las condiciones impuestas a la curva ψ_l por el paso por los puntos múltiples comunes a f y φ, serán todas independientes, y, por consiguiente, la cuestión se reduce a calcular la dimensión del sistema de las curvas ψ_l y la del sistema

$$A_{l-m} f_m + B_{l-n}\varphi_n = 0.$$

La dimensión del primer sistema es

$$\frac{l(l+3)}{2} - \Sigma \binom{i+h}{2} \qquad [5 \text{ y } 8]$$

La dimensión del segundo es

$$\binom{l-m+2}{2} - \Sigma \binom{h}{2} + \binom{l-n+2}{2} - \Sigma \binom{i}{2} - \binom{l-m-n+2}{2} - 1 =$$

$$= \frac{l(l+3)}{2} - mn - \Sigma \binom{h}{2} - \Sigma \binom{i}{2} = \frac{l(l+3)}{2} - \Sigma \binom{i+h}{2}$$

porque

$$\binom{i+h}{2} = \binom{i}{2} + \binom{h}{2} + ih$$

y $\Sigma\, i\, h = m\, n$, por hipótesis.

Tenemos, pues, que

$$\psi_l = A_{l-m} f_m + B_{l-n}\, \varphi_n; \quad \psi_l \equiv B_{l-n}\, \varphi_n \,(\text{mód}\, f_m) \qquad [3]$$

cuya interpretación geométrica es análoga a la del caso primero, sin más que añadir que A_{l-m} y B_{l-n} pasan por los puntos P con la multiplicidad $h-1$ e $i-1$ respectivamente.

b') *Si el teorema es cierto para l, también para l — 1.*

En efecto: en virtud de [*a'*] tenemos

$$r\psi_{l-1} \equiv B_{l-n}\, \varphi_n (\text{mód}\, f_m) \qquad [4]$$

donde la recta $r = 0$ no pasa por ningún punto común a f y φ. Si r divide a B_{l-n}, el teorema queda demostrado. Si no lo divide, tendremos para los puntos

$$r = 0 \quad f_m = 0$$

la relación

$$B_{l-n}\, \varphi_n = 0,$$

y, por tanto, que la curva $B_{l-n} = 0$ pasa por los puntos comunes a f_m y r, y, por consiguiente,

$$B_{l-n} = r B_{l-n-1} + \alpha f_m$$

que sustituída en la [4] nos da la relación

$$r\psi_{l-1} \equiv r B_{l-n-1}\, \varphi_n \,(\text{mód}\, f_m);$$

o sea

$$\varphi_{l-1} \equiv B_{l-n-1}\, \varphi_n \,(\text{mód}\, f_m)\; c\,.\,d\,.\,d$$

§ VI.—*Clase de una curva y fórmulas de Plücker*

10. Se dice *clase* de una curva $f(x, y) = 0$ el número de las tangentes a ella que pasan por un punto genérico de su plano (1). Si considera-

(1) Adviértase que al tratar de la clase de una curva la palabra tangente tiene una significación muy restringida, ya que sólo se consideran como tales las rectas que tienen con una rama de la curva dos puntos confundidos en uno.

mos la curva f como envolvente de sus tangentes, le corresponde una ecuación tangencial $f(u, v) = 0$, cuyo grado se llama clase de la curva, y no es otra cosa que el número de las tangentes que pasan por un punto genérico del plano. Por tanto, la *clase* de una curva es el concepto correlativo o dual del *orden*.

Considerando la ecuación

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} x + \frac{\partial f}{\partial y_1} y + \frac{\partial f}{\partial z_1} z = 0 \qquad [1]$$

de la tangente a la curva f en un punto P de coordenadas (x_1, y_1, z_1) dado sobre ella, se observa inmediatamente que si se considera P como variable sobre la curva, y las (x, y, z) como coordenadas de un punto fijo de su plano, la ecuación [1] se presenta como generalización de la polar de un punto P respecto a una cónica f. Se llama, pues, polar de un punto A (x, y, z) respecto de una curva f de orden n, la curva de orden $n - 1$ representada por la ecuación [1]. El punto A tendrá a la vez su polar respecto de la curva [1], a la cual se llama *segunda polar* de A respecto a la curva f. Análogamente se define la polar r-sima. No pretendemos entrar en el estudio de la bella, importante y no difícil teoría de la polaridad de las curvas y superficies. Observemos, no obstante, que las primeras polares de f forman un sistema lineal (red) de dos dimensiones de curvas de orden $n - 1$.

Consideremos el sistema

$$\left.\begin{aligned} f(x_1, y_1, z_1) &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x_1} x + \frac{\partial f}{\partial y_1} y + \frac{\partial f}{\partial z_1} z &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad [a]$$

donde x, y, z son las coordenadas de un punto genérico A del plano de una curva f cuyo punto variable es x_1, y_1, z_1. Todo punto x_1, y_1, z_1 de contacto de la curva f con una tangente que pase por un punto genérico A dado, satisface al sistema [a]. Recíprocamente, excluídos los puntos para los cuales

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial y_1} = \frac{\partial f}{\partial z_1} = 0 \qquad [b]$$

y por consiguiente (por el teorema de Euler) también

$$f(x_1, y_1, z_1) = 0,$$

todo punto cuyas coordenadas satisfacen el sistema [a] está sobre una tangente a f, que pasa por el punto A.

Como las soluciones del sistema [*b*] no dependen del punto A, las intersecciones de *f* con su primera polar en los puntos múltiples de aquélla, deben ser excluídos en el cálculo de la clase de dicha curva.

Si un punto Q es ordinario y *doble* solamente para la *f*, será *simple* para su primera polar, y por consiguiente las intersecciones absorbidas en él serán dos (6 . *c*). Si Q es cúspide ordinaria de primera especie, la curva, en su entorno, viene representada por la

$$y_1^2 = cx_1^3 \qquad [2]$$

$$c \pm 0 \text{ (4).}$$

La polar del punto A respecto de la [2] es

$$3^3 cxx_1^2 - 2yy_1 - y_1^2 = 0; \qquad [3$$

curva que pasa simplemente por el origen y es tangente (bi-punto) al eje x que es tangente cuspidal de la [2] y por consiguiente de la *f*.

Como las intersecciones de *f* con la [3] absorbidas en el punto cuspidal Q son tres (4 y 6, 4.ª), resulta que *un punto cuspidal rebaja la clase de una curva en* 3 *unidades*.

Si Q es *r*-plo ordinario con sus *r* tangentes distintas, será (*r*—1)-plo para la primera polar de *f*, y por tanto las intersecciones absorbidas en Q serán (6)

$$r(r-1) = 2\,\frac{r(r-1)}{2}$$

resultado que nos dice que *un tal punto* equivale, con relación a la clase de *f*, a

$$\frac{r(r-1)}{2}$$

puntos dobles.

Si Q fuese cúspide ordinaria de orden *h*, en su entorno, vendrá aproximada la curva *f* por la parábola hiperosculatriz (5)

$$y^h = cx^{h+1} c \pm 0. \qquad [4]$$

Razonando como en el caso de la fórmula [3], resulta que *f* y su primera polar, la cual tiene en Q la misma tangente que *f*, pero de orden *h*—1, resulta [4 y 6], que las intersecciones del sistema [*a*] absorbidas en Q serán $h(h-1) + h - 1$; resultado que, unido al anterior, nos da el siguiente

TEOREMA.—*Un punto* r*-plo ordinario con* s $\gtrless$ r *tangentes principa-*

les distintas, rebaja la clase de la curva en $r(r-1)+r-s$ (1) *unidades; o sea, equivale a* $\frac{r(r-1)}{2}$ *puntos dobles entre los cuales* $r-s$ *son cúspides.*

Siendo n el orden, m la clase, D y C el número de puntos dobles y cúspides respectivamente para la curva f, tendremos la expresión

$$m = n(n-1) - 2D - 3C. \qquad [a$$

Considerando la curva como envolvente de tangentes, el principio de la correlación permite establecer la fórmula

$$n = m(m-1) - 2T - 3I \qquad [a_2]$$

donde T e I son respectivamente las tangentes dobles y de inflexión de la curva, y se cuentan conforme al teorema correlativo del que acabamos de enunciar.

Observando que la cúbica plana no puede tener ninguna tangente doble, ni dos puntos dobles, sin que deje de ser irreducible, resulta

$$D + C < 2 \quad y \quad T = 0$$

que sustituídas en las fórmulas [a_1 y a_2] nos dicen que existen las clases de cúbicas irreducibles siguientes:

Cúbica sin nodos ni cúspides	$n=3;\ m=6;\ D=C=T=0;\ I=9$
» con un nodo.....	$n=3;\ m=4;\ D=1;\ C=T=0;\ I=3$
» » una cúspide.....	$n=3;\ m=3;\ C=1, D=T=0;\ I=1$

Apenas $n = 4$ la curva puede tener tangentes dobles sin dejar de ser irreducible, y por consiguiente las fórmulas [a_1 y a_2] no bastan para clasificar las curvas de un orden dado.

Si la curva posee un nodo, el sistema

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0$$

será compatible; su resultante será nula, y por tanto tendremos una relación entre los parámetros de la curva. Si el punto es cuspidal implica una nueva condición entre los parámetros de la curva, condición que expresa la coincidencia de las dos tangentes principales; por consiguiente, el siste-

---

(1) Siendo en efecto $\nu_1\ \nu_2 \ldots \nu_s$ los órdenes de las s ramas existentes en dicho punto r-plo ordinario, resulta

$$r(r-1) + \Sigma(\nu_i - 1) = r(r-1) + r - s$$

ma de las curvas de orden n con D nodos y C puntos cuspidales tendrá la dimensión

$$\frac{n(n+3)}{2} - D - 2C.$$

En virtud del principio de dualidad, el sistema de las curvas de clase m con T tangentes dobles e I puntos de inflexión, tendrá la dimensión

$$\frac{m(m+3)}{2} - T - 2I.$$

Por tanto, si los números m, n, D, T, C, I, se refieren al mismo sistema de curvas, sus dimensiones respectivas serán iguales, y tendremos la relación

$$\frac{n(n+3)}{2} - D - 2C = \frac{m(m+3)}{2} - T - 2I \quad (1) \qquad [a_3]$$

sin más que igualar las dimensiones (número de parámetros independientes) de la curva *lugar de puntos y envolvente de sus tangentes*.

Restando la $[a_2]$ de la $[a_3]$ resulta:

$$I = m(m+3) - n(n+3) + 2D - 4C - 2T$$

y en virtud de la $[a_1]$

$$I = 4[n(n-1) - 2D - 3C] + n - n(n+3) + 2D + 4C = 3n(n-2) - 6D - 8C$$

o sea

$$I = 3n(n-2) - 6D - 8C \qquad [a_4]$$

y en virtud del principio de la correlación o dualidad

$$C = 3m(m-2) - 6T - 8I. \qquad [a_5]$$

Multiplicando por 3 la $[a_1]$ y restando la $[a_4]$ tendremos:

$$3m - I = 3n - C. \qquad [a_6]$$

Restando la $[a_2]$ de la $[a_1]$, y sustituyendo I — C tomado de la $[a_4]$ resulta:

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2} - D - C = \frac{(m-1)(m-2)}{2} - T - I \qquad [a_7]$$

---

(1) Esta demostración, debida a Cremona, supone que las condiciones D y 2C son independientes.

Recordando que un punto r-plo ordinario equivale a

$$\frac{r(r-1)}{2}$$

puntos dobles, y llamando p al número

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2} - \Sigma \frac{r(r-1)}{2}$$

resulta

$$2p - 2 = n(n-1) - 2n - \Sigma r(r-1),$$

y sustituyendo el valor $n(n-1)$ sacado de esta expresión, en la fórmula $[a_1]$ resulta:

$$m = 2n + 2p - 2 - C \qquad [5]$$

Recordando todavía que en el entorno de una cúspide la curva tiene una sola rama, y que la recta que tiene con una rama dos intersecciones reunidas en un punto es tangente, resulta que la clase de una curva es

$$m = 2n + 2p - 2 \qquad [a_8]$$

El número p que hemos introducido recibe el nombre de *género* de la curva. Las fórmulas $a_1 \ldots a_8$ son tales, como fácilmente puede comprobarse, que de tres cualesquiera de ellas se deducen las demás. La laguna por llenar en la demostración de la $[a_3]$ desaparecerá cuando más adelante demostremos que el *género* de una curva es un *invariante* respecto de las transformaciones birracionales; pues entonces, igualando el género de la curva *lugar de puntos y envolvente de tangentes,* tendremos demostrada la fórmula $[a_7]$. El grupo de fórmulas $[a_1]$, $[a_2]$, $[a_4]$ recibe el nombre de *fórmulas de Plücker* (1).

El número

$$\Sigma \frac{r(r-1)}{2}$$

es igual o menor que

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2},$$

(1) Estas fórmulas son de una importancia excepcional en la teoría de las curvas algébricas. El lector verá fácilmente cuán numerosos son los resultados que de ellas pueden fácilmente obtenerse. Un simple ejercicio mecánico consistente en dar valores numéricos en las fórmulas, da como resultado el conocimiento de numerosas propiedades de las curvas de un orden y género dados. Nosotros nos limitamos a observar que un nodo o una cúspide absorben respectivamente 6 u 8 puntos de inflexión.

si la curva algébrica es irreducible. En efecto, si una curva tuviese

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2}+1$$

(o más) puntos dobles, por ellos y por otros

$$\frac{(n-1)(n+2)}{2}-\left[\frac{(n-1)(n-2)}{2}+1\right]=2(n-1)-1=2n-3$$

puntos simples de f, pasa una curva φ de orden $n-1$. f y φ se cortan en

$$2\left(\frac{(n-1)(n-2)}{2}+1\right)+2n-3=n(n-1)+1$$

puntos, y por consiguiente tendrán una parte común, contra la hipótesis de ser f irreducible. Esto nos autoriza, una vez que hayamos demostrado que el *género* es un *invariante*, para definir el *género* de una curva algébrica como el *número de puntos dobles que faltan a una curva irreducible algébrica para tener el máximo*

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2}.$$

Este máximo es siempre asequible por la curva de orden n; basta, en efecto, que contenga un punto $(n-1)$-plo, ya que hemos visto que un punto $(n-1)$-plo equivale a

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2}$$

puntos dobles.

CAPÍTULO II

TRANSFORMACIONES

§ VII.—*Transformaciones racionales y birracionales*

11. Consideremos las fórmulas de transformación

$$\left.\begin{aligned} x'_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3) \\ x'_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3) \\ x'_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3) \end{aligned}\right\} \qquad [1]$$

donde f_1, f_2, f_3 son formas algébricas del mismo grado. En coordenadas absolutas las fórmulas son

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{f_1(x, y)}{f_3(x, y)} = \varphi(x, y) \\ y' &= \frac{f_2(x, y)}{f_3(x, y)} = \psi(x, y) \end{aligned}\right\} \qquad [2]$$

Dado un punto P de coordenadas (x, y) le corresponde un punto P′ de coordenadas (x', y') (a menos que resulte

$$f_1(x, y) = f_2(x, y) = f_3(x, y) = 0,$$

caso en el cual el punto se llama *fundamental)*. Si en tanto que el punto P describe todo un plano, su correspondiente P′ debe hacer lo propio, x' e y', o sea, φ y ψ deben ser funcionalmente independientes; esto es, su jacobiano

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi}{\partial x} & \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} & \frac{\partial \psi}{\partial y} \end{vmatrix}$$

no puede anularse idénticamente. En tal hipótesis, haciendo excepción de los puntos fundamentales, a todo punto P corresponde un punto P′ perfectamente determinado. Considerando el sistema Γ de curvas

$$\lambda f_1(x_1, x_2, x_3) + \mu f_2(x_1, x_2, x_3) + \nu f_3(x_1, x_2, x_3) = 0,$$

al cual corresponde el sistema Γ' de rectas

$$\lambda x'_1 + \mu x'_2 + \nu x'_3 = 0,$$

se observa que, como los puntos P′ de coordenadas (x'_1, x'_2, x'_3) deben describir todo el plano, los parámetros λ, μ, ν deben ser independientes entre sí, y por tanto, el sistema Γ de curvas será una *red* con o sin puntos fundamentales. Dado un punto P de coordenadas (x_1, x_2, x_3), que no sea fundamental, queda determinado uno de los tres parámetros, y por consiguiente, a un haz de curvas del sistema Γ que pasan por P corresponde un haz de rectas del sistema Γ' de vértice P′. Dado un valor a los parámetros, resulta que a una curva genérica del sistema Γ que pasa por los puntos fundamentales, corresponde una recta genérica de Γ'.

Dado un punto genérico P′, determina un haz de rectas al cual corresponde un haz de curvas de Γ' las cuales pasan por los puntos fundamen-

tales y se cortan además en otros $t \geq 1$ puntos, cuyas coordenadas absolutas se encuentran resolviendo el sistema

$$\varphi(x, y) = x' \qquad \psi(x, y) = y'$$

que nos dará

$$\left.\begin{aligned} x &= F_1(x', y') \\ y &= F_2(x', y') \end{aligned}\right\} \qquad [3]$$

(descartando los puntos fundamentales), donde F_1 y F_2 son algébricas, pero en general no serán racionales. Tenemos, pues, el siguiente resultado:

Las fórmulas 1), *donde las* f *son formas algébricas del mismo orden funcionalmente independientes, definen una correspondencia algébrica* [t, 1], *a excepción de los puntos fundamentales.*

Examinemos lo que sucede en un punto fundamental O. A tal fin imaginemos un punto genérico P el cual se mueva sobre una curva del sistema Γ aproximándose con continuidad al punto O. A toda posición de P corresponde un haz de curvas f del sistema Γ y un punto P′ vértice de un haz correspondiente de rectas: mas como el haz de curvas tiene como límite el haz tangente en O a la recta tangente en O a la curva sobre la cual se mueve P, también el punto P′ tiene una posición límite correspondiente.

Resulta, pues, que a toda dirección de las tangentes por O a las curvas de Γ, corresponde un punto límite: la totalidad de estos puntos *si las curvas* f *tienen diversa tangente*, forma una línea *racional*, porque sus puntos están en correspondencia algébrica y biunívoca con las rectas de un haz. Tal línea Ω se llama *fundamental* en el plano de coordenadas (x'_1, x'_2, x'_3).

Para hallar el orden de Ω, observemos que a una recta genérica de su plano corresponde una curva f de la red Γ, y que a todo punto común a tal recta y a Ω corresponde uno infinitamente próximo a O sobre la curva f, esto es, una tangente en O a esta curva. Resulta, pues, que el número de las tangentes variables por un punto fundamental a las curvas genéricas de la red Γ, es igual al orden de la curva Ω.

12. Si $t = 1$ la correspondencia algébrica es [1 1], y las funciones F_1 y F_2 de la 3) son algébricas y tales que a un valor genérico de (x', y') corresponde solamente uno de (x, y), y por consiguiente son funciones racionales. En tal caso la red Γ se dice *homaloídica;* la correspondencia entre los planos de las (x, y) y de las (x', y') es *birracional* (por ser racionales tanto las φ y ψ como las F_1 y F_2), esto es, *algébrica* y *biunívoca*, y la transformación recibe el nombre de *racional e invertible, bi-*

rracional o *Cremoniana* (en honor del geómetra italiano que tan felizmente las usó).

Nótese que en las transformaciones Cremonianas existe correspondencia proyectiva [7] entre las curvas de la red homaloídica Γ y las rectas del sistema Γ', ya que los parámetros λ, μ, ν se pueden considerar como coordenadas homogéneas ya de tales curvas, ya de dichas rectas.

Si f_1, f_2 y f_3 representan también rectas (las tres distintas), la correspondencia es *algébrica*, *biunívoca* y *sin excepción;* en otros términos, la correspondencia es la que el lector conoce con el nombre de *homografía* o *proyectividad plana*, y, por consiguiente, salta a la vista que la Geometría proyectiva es un caso particularísimo de la que nos ocupa, del mismo modo que las sustituciones lineales son caso muy particular de las transformaciones birracionales.

§ VIII.—*Transformación cuadrática*

13. Entre las transformaciones Cremonianas son de gran interés aquellas en que f_1, f_2 y f_3 sean cónicas que definan una red Γ *homaloídica* cuyos puntos fundamentales serán, por consiguiente, tres; v. gr., A, B, C. Si dos de éstos se confunden, la red Γ está constituída por las cónicas que pasan por dos puntos dados y tienen en uno de ellos una misma tangente dada. Si los tres se confunden en uno, la Γ resulta constituída por las cónicas osculatrices en un punto dado a una cónica fija. Estas transformaciones se llaman *cuadráticas*. Suponiendo A, B, C distintos, pueden considerarse como vértices de un triángulo de un sistema de coordenadas proyectivas. En tal caso la ecuación de toda cónica genérica que pasa por dichos tres puntos es de la forma

$$\lambda x_2 x_3 + \mu x_3 x_1 + \nu x_1 x_2 = 0$$

y las fórmulas de transformación serán

$$\rho x'_1 = x_2 x_3 \qquad \rho x'_2 = x_3 x_1 \qquad \rho x'_3 = x_1 x_2$$

o sea,

$$x'_1 : x'_2 : x'_3 = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3} \qquad [1]$$

notación muy cómoda y poco usada en España. A las cónicas

$$x_2 x_3 = 0; \qquad x_3 x_1 = 0; \qquad x_1 x_2 = 0$$

corresponden respectivamente las rectas

$$x'_1 = 0; \qquad x'_2 = 0; \qquad x'_3 = 0$$

que son los lados del triángulo de referencia en el plano de las coordenadas x'_1, x'_2, x'_3, cuyos vértices llamaremos A', B' y C'.

Veamos lo que corresponde al punto fundamental C, por ejemplo, de coordenadas (0,0,1). Sabemos *a priori* que le corresponde una recta (porque por un punto de una cónica existe una sola tangente a ella). Para determinarla, observemos que las coordenadas de un punto variable sobre las rectas que pasan por C son

$$x_3 = 1;\ x_2 = mt_2;\ x_1 = mt_1.$$

Aplicando la transformación [1] tendremos:

$$\rho x'_1 = mt_2;\ \rho x'_2 = mt_1;\ \rho x'_3 = m^2 t_1 t_2;$$

o sea,

$$\rho x'_1 = t_2;\ \rho x'_2 = t_1;\ \rho x'_3 = mt_1 t_2$$

que para $m = 0$ nos dan los puntos $(t_1, t_2, 0)$: si el punto se aproxima a C moviéndose sobre la recta BC, le corresponde el punto $(t_1, 0, 0)$, y análogamente, al punto infinitamente próximo al C sobre la recta AC corresponde el punto $(0, t_2, 0)$; y, por consiguiente, tenemos que: A los puntos infinitamente próximos a C corresponden los puntos de la recta A'B', y en particular. a los infinitamente próximos en las direcciones BC y AC corresponden A' y B' respectivamente. Resultado análogo se obtiene para los otros dos puntos fundamentales A y B, y la inversión de los resultados obtenidos se aplica completamente al plano de las (x'_1, x'_2, x'_3), porque la transformación inversa de la [1] viene dada por las fórmulas

$$x_1 : x_2 : x_3 = \frac{1}{x'_1} : \frac{1}{x'_2} : \frac{1}{x'_3} \qquad [2]$$

14. Dada una curva $f(x_1, x_2, x_3) = 0$, *genérica* que no pase por los puntos A, B, C, o que si pasa por ellos con la multiplicidad r, s, t respectivamente, no le sean tangentes principales ninguno de los lados a, b, c del triángulo C, B, A, y que los otros puntos de intersección con dichos lados sean todos distintos, le corresponderá la curva

$$f'(x'_1, x'_2, x'_3) = f(x'_2 x'_3, x'_3 x'_1, x'_1 x'_2) = 0,$$

cuyo grado en general es $2n$, siendo n el grado de la $f(x_1, x_2, x_3) = 0$.

Si f pasa por A, B, C, con la multiplicidad r, s, t respectivamente, le corresponderá una curva f', la cual tendrá con una recta r variable tantos puntos de intersección, cuantos sean los puntos variables comunes a f y a las cónicas variables correspondientes a tales rectas, los cuales son $2n - (r + s + t)$: por tanto, el grado de f' es $2n - r - s - t$. A las in-

tersecciones de la recta BC = a con f, distintas de B y C, corresponden puntos infinitamente próximos al A′ sobre f'; mas como aquéllos son $n-(s+t)$, resulta que la f' pasa por A′ con la multiplicidad $n-(s+t)$.

Además, si los $n-(s+t)$ puntos comunes a f y a a son distintos, la f' tendrá en A′ $n-(s+t)$ tangentes distintas. Como lo propio se dice para los demás puntos fundamentales, resulta que el punto

$$\left.\begin{array}{l} \text{A′ es } n-(s+t)\text{-plo} \\ \text{B′ » } n-(t+r) \text{ » } \\ \text{C′ » } n-(r+s) \text{ » } \end{array}\right\} \text{para } f',$$

todos tres con tangentes distintas. A un punto P h-plo de f corresponde un punto P′ h-plo de f'. En efecto, las rectas genéricas que pasan por P cortan la f en $n-h$ puntos variables, y, por consiguiente, la f' es cortada por las cónicas que pasan por los puntos fundamentales, y por P′ en otros $n-h$ puntos variables; mas como estas cónicas y la curva f' tienen en los puntos fundamentales

$$n-(s+t)+n-(t+r)+n-(r+s)$$

puntos comunes, las intersecciones absorbidas en P′ serán

$$2(2n-r-s-t)-[n-(s+t)+n-(t+r)+n-(r+s)]- \\ -(n-h)=x=h \quad c.d.d.$$

Además, si P en f es múltiple ordinario con todas sus tangentes distintas, también P′ tiene la misma propiedad en f'; ya que a rectas distintas que pasan por P corresponden cónicas que pasan por los puntos fundamentales y no son tangentes en P′, y a toda tangente en P a una rama de f corresponde una cónica tangente a f' en P′, y, por tanto, f' tiene h ramas distintas en el punto P′. No ofrece, después de lo dicho, dificultad alguna, demostrar que la naturaleza del punto singular P no cambia por la transformación cuadrática dicha; o sea, que P y P′ son puntos singulares de la misma naturaleza.

§ IX.—*Transformaciones birracionales entre dos curvas*

15. Sea una curva algébrica plana $f(x_1, x_2, x_3)=0$ [1] y consideremos en su plano X la red de curvas

$$\lambda_0\varphi_0(x_1, x_2, x_3)+\lambda_1\varphi_1(x_1, x_2, x_3)+\lambda_2\varphi_2(x_1, x_2, x_3)=0, \qquad [2]$$

Consideremos también en un plano Y los puntos de coordenadas homogéneas (y_0, y_1, y_2) dadas por el sistema

$$\left.\begin{aligned} \rho y_0 &= \varphi_0(x_1, x_2, x_3) \\ \rho y_1 &= \varphi_1(x_1, x_2, x_3) \\ \rho y_2 &= \varphi_2(x_1, x_2, x_3) \end{aligned}\right\} \qquad [3]$$

donde φ_0, φ_1, φ_2 son formas algébricas del mismo grado.

Las fórmulas [3] definen entre los planos X e Y una trasformación tal que a un punto x genérico del plano X corresponde uno solo y del plano Y: en cambio a un punto genérico y de Y corresponde t ($t \geq 1$) puntos fuera de los puntos *base* de la red [2]. Tenemos, pues (11), una correspondencia [1 t] algébrica entre los planos X e Y. Si el punto x describe una curva f, su correspondiente y describe otra curva f' en el plano Y. Viceversa, considerado un punto genérico y sobre f', entre sus $x_1, x_2 \ldots x$ correspondientes, ciertamente existe uno, x_1 por ejemplo, situado sobre f; pero los otros $t-1$ restantes, generalmente estarán fuera de f. Es clara, pues, la posibilidad de definir una transformación birracional entre f y f' sin que sea birracional la trasformación entre los planos X e Y que contienen dichas curvas.

Esto supuesto, las curvas de la red [2] cortan sobre la curva f un sistema lineal ∞^2 de grupos de puntos variables (fuera de los puntos de la base de la red [2] situados sobre la f): las fórmulas de transformación [3] nos dan la curva f' correspondiente de la f. Obsérvese que para que a un punto genérico y de f' correspondan ν puntos distintos sobre f, esto es, para que a los ν puntos $x_1, x_2, \ldots x_\nu$ de f corresponda el mismo punto y sobre f', es necesario y suficiente que

$$\varphi_i(x_1) = K_2\, \varphi_i(x_2) = \ldots = K_\nu\, \varphi_i(x_\nu) \quad (1)$$

y, por consiguiente, que toda curva del sistema [2] la cual pase por un punto genérico x_1 de f deba, por lo tanto, pasar por otros $\nu-1$ puntos $x_2, x_3, \ldots x_\nu$, los cuales en unión de x_1 forman un grupo tal que cada uno de sus puntos cumple la condición expresada para x_1. Por consiguiente, si los puntos genéricos de f no forman grupos de ν puntos tales que el paso de una curva genérica de la red [2] por uno de ellos, entrañe como consecuencia el paso por los demás, la correspondencia entre las curvas f y f' es biunívoca y algébrica, y, por consiguiente, birracional.

---

(1) Con x_ν viene designado abreviadamente un punto de la curva f, y con φ_i una curva cualquiera del sistema [2].

Nótese que los parámetros λ_0, λ_1, λ_2, pueden considerarse como parámetros o coordenadas de las curvas de la red [2] y de las rectas del plano Y: por tanto, a los grupos de puntos variables que las curvas del sistema [2] cortan sobre f, corresponden los grupos de puntos que las rectas del plano Y cortan sobre f'.

16. Sea la misma curva [1] y el sistema lineal

$$\lambda_0 \varphi_0(x_1, x_2, x_3) + \lambda_1 \varphi_1(x_1, x_2, x_3) + \ldots + \lambda r \varphi r(x_1, x_2, x_3) = 0 \qquad [4]$$

de curvas en su plano X, donde φ_0, φ_1, ... φ_r son formas algébricas del mismo grado y forman un sistema ∞^r; esto es, las φ_i $i = 0, 1 \ldots r$ son linealmente independientes. Consideremos las formulas de transformación

$$y_i = \varphi_i(x_1, x_2, x_3) \qquad (i = \text{h}, 1, \ldots r). \qquad [5]$$

Es claro que los valores y_0, y_1, ... y_r (linealmente independientes como las φi), pueden tomarse como coordenadas homogéneas de un punto de un espacio E_r de r dimensiones. Supongamos que los puntos genéricos de f' no forman grupos tales que el paso de una curva genérica del sistema [5] por un punto de un grupo entrañe como consecuencia su paso por los demás del grupo. En tal caso, a la curva f corresponde en E_r una curva f' transformada birracionalmente de la f mediante las fórmulas [5]. (Nótese que entre el plano de la f y el espacio E_r no existe la transformación birracional.)

La curva f' no está contenida en un espacio E_{r-1}.

En efecto, si tal sucediese, la ecuación de un tal hiperplano

$$\mu_0 y_0 + \mu_1 y_1 + \ldots + \mu_r y_r = 0$$

sería satisfecha idénticamente sustituyendo y_i por $\varphi_i(x_1, x_2, x_3)$; o sea,

$$\mu_0 \varphi_0(x_1, x_2, x_3) + \ldots + \mu_r \varphi_r(x_1, x_2, x_3) = 0 \qquad [6]$$

donde (x_1, x_2, x_3) son las coordenadas de un punto cualquiera de f, sería una identidad, siendo $\mu_0 \ldots \mu_r$ parámetros arbitrarios no todos nulos: resultará, pues, que f está contenida, como parte al menos, en el sistema [4], y por tanto, siendo idénticamente

$$\mu_0 \varphi_0(x_1, x_2, x_3) + \ldots + \mu_r \varphi_r(x_1, x_2, x_3) = \varphi f$$

la dimensión del sistema [4] no será r, contra la hipótesis.

Nótese que considerando los parámetros λ_0, $\lambda_1 \ldots \lambda_r$ como coordenadas homogéneas tanto de las curvas del sistema [4] como de los hiperplanos

de E_r, resulta una *correspondencia proyectiva* (7) entre aquéllas y éstos, y mediante la transformación birracional dada entre f y f', a los grupos de puntos variables determinados sobre f por las curvas φ del sistema [4] corresponden los grupos de puntos que sobre f' cortan los hiperplanos de E_r. Finalmente, si n son los puntos variables de intersección de una curva genérica φ del sistema [4] sobre f, n serán también los puntos de intersección de f' con el hiperplano correspondiente a dicha curva genérica φ; por tanto *el orden de* f′ *es igual al número de puntos variables de los grupos de intersección de las curvas genéricas* φ *del sistema* [4] *con la* f.

Las curvas f′ *se llaman hiperespaciales transformadas birracionalmente de la curva algébrica plana* f. La importancia de estas curvas se verá en los capítulos siguientes.

§ X.—*Transformaciones cuadráticas y singularidad de las curvas algébricas planas*

17. *Nöther* (1) demostró que las transformaciones Cremonianas pueden reducirse a un *producto* de transformaciones cuadráticas. *Segre* (1901) puso de manifiesto que la demostración de *Nöther* no era rigurosa en el caso en que los tres puntos fundamentales se aproximen infinitamente en direcciones diversas. En el mismo año *Castelnuovo* demostró rigurosamente el teorema de *Nöther,* reduciendo las transformaciones Cremonianas a las de Jonquieres (2), y éstas después a las cuadráticas.

Si bien la singularidad de las curvas algébricas és por sí misma de gran interés, veamos cómo las transformaciones cuadráticas no solamente sirven para definir los puntos múltiples infinitamente próximos sobre una curva algébrica f, sino que también permiten pasar de una curva con singularidades cualesquiera (ordinarias o extraordinarias) a otra con puntos *múltiples ordinarios* solamente. A tal efecto, examinemos la cuestión para los *puntos dobles*, ya que el método se extiende al caso general de *puntos múltiples*.

Sea A un punto doble de una curva $f(x_1, x_2, x_3) = 0$ de orden n. Elijamos el triángulo fundamental A, B, C en forma que la recta $BC = a$

---

(1) *Math. Ann.* Bd. V.

(2) Estas transformaciones cambian las rectas en curvas de un cierto orden arbitrario ν dotadas de un punto base $(\nu - 1)$-plo y de $2\nu - 2$ puntos base simples.

corte la curva f en n puntos distintos entre sí y de B y C, y que las rectas $AC=b$, $AB=c$ la corten en $n-2$ puntos distintos entre sí y del punto A. En tal caso, los puntos A', B', C' correspondientes en el plano transformado, son en la curva transformada f', n-plo el A', $(n-2)$-plos B' y C', y todos tres con todas sus tangentes distintas (14). Pueden presentarse los casos siguientes:

a) La recta B'C' *corta la* f' *en dos puntos simples distintos.* En tal caso, la curva f *tiene en* A *un punto doble con tangentes distintas, y en el entorno de primer orden, dos puntos simples infinitamente próximos.* Un tal punto se llama *Nodo* simplemente.

b) Los dos puntos comunes a f' *y* B'C' *se confunden en uno* A'_1, *en el cual son tangentes.* En tal caso, f tiene en A una sola tangente AA_1 que absorbe tres intersecciones con f. En efecto, a la cónica compuesta de las rectas AA_1 y BC corresponde la recta $A'A'_1$, y por consiguiente (como a la recta BC corresponde el entorno de A'), a la recta AA_1 corresponde la $A'A'_1$ que no teniendo en A'_1 más que una intersección con f', nos dice que AA_1 corta la f en A_1 en un solo punto; o sea, que AA_1 absorbe solamente tres intersecciones en el punto doble A. Como no hay ninguna otra recta distinta de AA_1 en las mismas condiciones (por ser único el punto A'_1), la f tiene en A una sola rama ordinaria de orden 2, o sea, una cúspide. Resulta, pues, que la f *tiene en* A *un punto doble con una sola tangente principal, y en el entorno de primer orden un punto simple infinitamente próximo.* Tal punto doble se llama *cúspide ordinaria o de primera especie.*

c) La recta B'C' *corta la* f' *en dos puntos coincidentes en uno que resulta doble y con tangentes principales distintas a la* f'. En este caso, si repitiendo la transformación cuadrática para esta curva f', al nuevo punto doble A'_1 que ahora se nos presenta, corresponden en el plano de la f'' sobre la nueva recta B''C'' dos puntos simples distintos, resulta que la f tiene en el punto A *un punto doble, en cuyo entorno de primer orden tiene otro punto doble, y en cuyo entorno de segundo orden tiene dos puntos simples.* Un tal punto A se llama *tacnodo o nodo de segunda especie.*

d) El punto A'_1 *sobre* f' *es cúspide.* Es decir, las dos tangentes a' f' en el punto doble A'_1 del caso *c)* se confunden en una: en tal caso se repite la transformación cuadrática, y si tal punto A'_1 resulta una cúspide de primera especie, tendremos que *la curva* f *tiene en* A *un punto doble; en el primer entorno de* A *una cúspide de primera especie, y en el segundo entorno un punto simple.* Un tal punto se llama *Cúspide de segunda especie.*

En general se dice *Nodo de especie k* un punto doble que tiene infinitamente próximos, en el entorno de primer orden, un nodo de especie $k-1$, en el entorno de segundo orden un nodo de especie $k-2$, etcétera, etc.; en el entorno de orden $k-1$ un nodo ordinario, y en el entorno de orden k dos puntos simples. Lo propio se dice para la *Cúspide* cambiando la palabra *Nodo* por *Cúspide* y añadiendo: «en el entorno de orden k un punto simple».

18. Los resultados obtenidos para los puntos dobles se extienden completamente al caso de los puntos múltiplos, sean ordinarios o extraordinarios.

Sea A un punto r-plo de f de orden n. El triángulo fundamental A, B, C de la transformación cuadrática se elige (como en el caso de ser A doble) de modo que los n puntos comunes a f y BC sean distintos entre sí y de B y C, y que AC y AB la corten en $n-r$ puntos distintos entre sí y del punto r-plo A. Con tal transformación, en la curva transformada f' se introducen tres nuevos puntos múltiples ordinarios con tangentes distintas; uno n-plo en A', otro $(n-r)$-plo en B' y otro $n-r$-plo en C'; por otra parte, los puntos múltiples externos a las rectas fundamentales, no cambian su naturaleza en la transformación cuadrática (14).

Procediendo, pues, como en el caso del punto doble A pueden presentarse los casos siguientes:

a') Que los r puntos $A'_1, A'_2 \dots A'_r$ comunes a la recta B'C' y la curva f', sean todos distintos. Si tal sucede, el punto A es r-plo ordinario y con todas sus tangentes principales distintas.

b') Si la recta B'C' es tangente a la curva f' en un punto A'_1 con un contacto n-punto, el punto A es una *cúspide de orden* $n-1$ *y de primera especie*, sin dejar de ser A n-plo ordinario.

c') El caso general tendrá lugar cuando de los r puntos comunes a la recta B'C' y a la curva f' sean solamente ν distintos entre sí y de B' y C'. El número $\nu \leq r$ de dichos puntos $A'_1 A'_2 \dots A'_\nu$, es igual al número de las tangentes principales distintas a la curva f en su punto A, las cuales son por ejemplo: $a_1, a_2 \dots a_\nu$. Tantas veces cuenta un punto A'_i $(i = 1, 2 \dots \nu)$ sobre f' cuantas su tangente correspondiente a_i entre las tangentes a la f en el punto A, designando éstas con α_i tendremos

$$\sum_{i=1}^{\nu} \alpha_i = r.$$

Llamando β_i la multiplicidad de los puntos A'_i en la curva f', como puede suceder que en un punto simple A'_i sea B'C' tangente (con contacto

s-punto $s \gtrless r$) a f', resulta constantemente para los valores β_i y α_i correspondientes la expresión.

$$\beta_i \gtrless \alpha_i$$

y, por consiguiente,

$$\sum_{i=1} \beta_i \gtrless r$$

Expresión que nos dice que, *mediante una transformación cuadrática, la curva* f *puede transformarse en otra* f' *para la cual el punto* A, r*-plo de* f, *se transforma en otros* A''_1, A'_2... A'_ν *de multiplicidad menor o igual (esto último sólo puede suceder cuando* $\nu = 1$*) sin introducir otros puntos de singularidad especial.*

Con los puntos A_i' de f' que no sean simples se procede a su vez como se ha hecho con A, transformando la curva f' en otra f''. Si ésta tuviera a su vez todavía algún punto A'_{is} que no fuese múltiple ordinario, se pasa a una cuarta curva f''', y así sucesivamente hasta llegar a una curva $f^{(s)}$ trasformada de la f y que no tenga ningún punto que no sea múltiple ordinario.

Para la demostración completa del resultado indicado resta únicamente demostrar que el proceso indicado de transformar una curva f en otras no es indefinido, o sea, que basta efectuarlo un número finito de veces. Varias demostraciones pueden verse en Enriques Chisini, op. cit. Vol. II.

19. Lo dicho nos permite definir geométricamente los puntos múltiples infinitamente próximos a uno dado en los entornos de primero, segundo, etc., órdenes de éste.

Hemos visto que al entorno de primer orden, dado por las tangentes del punto A, corresponden los puntos A'_1, A'_2, ... A'_ν situados sobre la curva f' y la recta B'C'. Moviendo un poco la curva f' de modo que A'_1 A'_2 ... A'_ν no estén ya sobre B'C', pero tan próximos a ella como se quiera, tendremos que a la curva f' después del movimiento le corresponderá otra curva $\overline{f}$ tan próxima a la f como se quiera, pero distinta de ella; mas como los puntos externos a las rectas fundamentales se cambian en puntos externos de igual multiplicidad, la curva $\overline{f}$ tendrá en los punto A_1, A_2, ... A_ν infinitamente próximos al A y homólogos de A'_1, A'_2 ... A'_ν, la multiplicidad β_1, β_2 ... β_ν respectivamente. Además, $\overline{f}$ tiene en A un punto r-plo, porque la f', después del movimiento, corta la recta B'C' en r puntos de los cuales α_1 están infinitamente próximos al A'_1, α_2, infinitamente próximos al A'_2, etc. Se puede, por consiguiente, considerar la curva f como límite de una curva $\overline{f}$ que tiene en A un punto r-plo ordinario y en el entor-

no de primer orden de este punto los puntos A_1, A_2, ... A_ν infinitamente próximos al A y de multiplicidad β_1, β_2, ... β_ν respectivamente.

Las mismas consideraciones pueden repetirse para los puntos A'_1, A'_2 ... A'_ν de f' que no sean simples, después para sus correspondientes en f'', y así sucesivamente. Las sucesivas transformaciones cuadráticas en la forma indicada sirven, pues, para pasar del entorno de primer orden de un punto al entorno de segundo orden, del entorno de segundo orden al de tercer orden, etc., hasta encontrar un entorno con puntos simples solamente.

El orden más elevado del entorno en que ya no se encuentran puntos múltiples de f, se llama *especie de la singularidad del punto* A, la cual viene, por tanto, carecterizada por los puntos infinitamente próximos existentes sobre f en los diversos entornos del punto cuya singularidad se desea conocer.

Como la definición dada de puntos infinitamente próximos no está ligada a una determinada transformación cuadrática, por la arbitrariedad existente en la elección de esta transformación, resulta que la descomposición de un punto múltiplo de singularidad especial, o también el número de la especie de singularidad, es una característica del punto múltiplo mismo, independientemente de las transformaciones cuadráticas que no son más que un instrumento de análisis. (1)

De aquí resulta que las sucesivas transformaciones cuadráticas permiten la eliminación de toda singularidad especial de una curva f transformándola en otra con puntos múltiples ordinarios solamente, esto es, con puntos que siendo s-plos, por ejemplo, tienen sus tangentes con contacto $(s + 1)$-punto solamente. Tenemos, pues, el siguiente

Teorema.—Mediante un producto de transformaciones cuadráticas planas, se puede transformar una curva f *con puntos de singuladad cualquiera, en otra* f' *con puntos singulares ordinarios solamente.*

(Continuará.)

---

(1) El estudioso que desea profundizar sobre este punto y ver que cuando los puntos infinitamente próximos a uno múltiplo A, no están situados sobre ramas lineales, sino sobre ramas de orden $\nu > 1$, no ofrecen condiciones independientes a una curva que deba contenerlos, lo cual no sucede cuando tales puntos se suceden sobre ramas lineales de la curva, dando lugar a los llamados *puntos satélites*, vea Enriques Chisini, Op. cit., Vol. II.

Nuevos teoremas que resuelven el problema de Hurwitz

por

José Isaac Corral

A. — Antecedentes históricos

Se conoce en Algebra con el título de «Problema de Hurwitz» la cuestión de averiguar las condiciones necesarias y suficientes para que todas las raíces de una ecuación numérica tengan su parte real del mismo signo.

Como hace observar atinadamente el señor Julio Rey Pastor en su original trabajo «Aplicaciones algebraicas de la representación conforme», presentado en la sesión de 17 de junio de 1913 ante el Congreso de Madrid para el Progreso de las Ciencias, el problema de Hurwitz es un caso particular de la cuestión planteada por Lord Kelvin en su tratado de Filosofía Natural al llamar la atención de los matemáticos sobre la importancia de averiguar cuántas raíces de una ecuación de coeficientes reales tienen su parte real positiva y cuántas la tienen negativa.

El profesor Hurwitz dió a conocer en el tomo XLVI de la revista *Mathematische Annalen* (1895), un bello teorema que resuelve el caso particular citado y que se enuncia del modo siguiente:

La condición necesaria y suficiente para que la ecuación $f(x) = 0$ *no admita más que raíces con parte real negativa, es que el coeficiente* a_0 *y los* n *primeros términos de la cadena de menores principales* $A_1, A_2, A_3 \ldots A^n$ *del determinante*

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 & 0 & 0 & 0, \ldots \\ a_3 & a_2 & a_1 & a_0 & 0 & 0, \ldots \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & a_1 & a_0, \ldots \\ a_7 & a_6 & a_5 & a_4 & a_3 & a_2, \ldots \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{vmatrix}$$

sean positivos (Hurwitz).

En la revista de la Facultad de Letras y Ciencias de la Universidad de la Habana, correspondiente al mes de junio de 1913, se insertó un trabajo mío de 25 de mayo de 1912, en el cual enunciaba unos teoremas diferentes del de Hurwitz, y que también permiten averiguar si todas las raíces de una ecuación de coeficientes reales tienen su parte real negativa o positiva.

A reserva de tratar en un próximo artículo del problema general de Lord Kelvin, me propongo ahora dar otra solución completa al problema de Hurwitz, llegando a teoremas que son sustancialmente distintos del enunciado por tan ilustre matemático, resultando, en algunos casos, el famoso teorema de Hurwitz corolario de nuestras proposiciones.

B.—Dualidad algebraica en la resolución de ecuaciones numéricas

Pensando repetidas veces sobre la notable dualidad algebraica que se presenta en el estudio y resolución de las ecuaciones numéricas cuando se opera con la euleriana de la función dada, en lugar de utilizar como en los antiguos métodos la derivada de la misma, viene siempre a mi imaginación un símil que no por ser vulgar deja de dar una clara idea de la correlación existente entre ambos procedimientos, que resuelven los mismos problemas, luchan contra dificultades semejantes, siguen en líneas generales los mismos derroteros, y, sin embargo, son esencialmente diferentes entre sí.

Viajando por países montañosos—caso que ocurre con frecuencia en nuestras provincias de Santander y Asturias—es fácil observar cómo casi siempre el ferrocarril y la carretera siguen, en largos tramos, de un modo continuo, las dos márgenes de un río, cada vía manteniendo su orilla. Los ingenieros, al tratar de enlazar dos núcleos de población, aprovechan siempre para el trazado de sus carreteras o ferrocarriles las vías naturales que les ofrecen los ríos que sigan la misma dirección que tienen ellos que recorrer; así que utilizan preferentemente las márgenes de estos cursos de agua, en vista de la considerable economía que han de tener en la ejecución de las obras.

Es, pues, inevitable que enlazados dichos lugares por una carretera, cuando le llegue a otro ingeniero posterior la necesidad de unir esas mismas ciudades por un ferrocarril, tendrá que aprovechar, por muchas partes, los mismos conductos naturales que su colega antecesor que construyó la carretera. De aquí la frecuencia con que marchan a la vista ambas vías, asentada cada cual en una margen del río.

No obstante seguir ambos estudios la misma dirección en general, pues que enlazan las dos idénticas poblaciones, y tener que vencer obstáculos semejantes, como cruzar arroyos, salvar desniveles, etc., es imposible afirmar que estas dos vías sean iguales; pues mientras que en un lugar dado del río la carretera se encuentra en desmonte, allí mismo el ferrocarril tiene que ejecutar obras en terraplén; mientras que la primera cruza por medio de un puente una pequeña vaguada que afluye al río, el segundo tiene que atravesar en túnel un flanco de la montaña inmediata que le cierra el paso, etc. Vemos así que ambos trazados resuelven el mismo problema, siguen igual dirección, aprovechan los mismos artificios (puentes, desmontes, terraplenes, túneles, etc.,) para vencer los obstáculos naturales; y a pesar de todo constituyen dos soluciones completamente distintas, al ser también diferentes las obras que en totalidad tienen que ejecutar.

Pues esto mismo es lo que ocurre entre los métodos clásicos de Newton, Budan-Fourier, Sylvester, Rolle, Sturm, Hermite, Hurwitz, Lagrange, etc., para determinar los límites del valor y número de las raíces de una ecuación numérica, fijar el número exacto de las mismas, realizar la separación entre ellas, calculando el valor de las inconmensurables; y los nuevos procedimientos, de que soy autor, que utilizan la euleriana de la función dada y unas formas cuadráticas distintas de las empleadas por Hermite y Hurwitz. En una palabra: los métodos clásicos ideados por eminentes matemáticos durante el transcurso de varios siglos, constituyen *la carretera* qne resuelve las ecuaciones numéricas; mis nuevos procedimientos ya citados, forman el *ferrocarril* construído después para tratar el mismo problema. Ambos edificios científicos han sido levantados con el mismo fin, tienen entre sí grandes analogías, pero están formados con materiales distintos y tienen diferente distribución.

Estos modernos procedimientos están detalladamente expuestos en mi obra titulada *Nuevos métodos para resolver ecuaciones numéricas* (Librería de Adrián Romo. Madrid, 1912), que mereció informe favorable de esta ilustre Academia, como puede verse en las páginas 202 a 204 del Anuario de 1918.

C.—Preliminares indispensables

Para hacer más comprensible el razonamiento expuesto a continuación, me parece oportuno recordar alguno de los principios algebraicos usados en el mismo.

Si la ecuación numérica dada es

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x_{n-2} + \ldots + a_{n-1}\, x + a_n$$

denominamos *euleriana primera* de *f(x)* a la función siguiente

$$E_1 f(x) = n \cdot f(x) - x \cdot f'(x) = a_1 x^{n-1} + 2a_2 x^{n-2} + \ldots + (n-1)a_{n-1} x + n a_n$$

obtenida multiplicando cada uno de los coeficientes de la ecuación por la diferencia entre *n* y el grado propio a dicho término; y que resulta igual, idénticamente, a la diferencia que existe entre el producto de la función por su grado *n* y el de la variable *x* multiplicada por la derivada *f'(x)* de dicha función.

El ilustre matemático alemán Kronecker dió a conocer en los *Monatsberichte* de la Academia de Berlín de 1869, 1873 y 1878, su notable *teoría de las características* que sirven para generalizar de un modo elegante y sencillo el famoso teorema de Sturm. Suponemos al lector iniciado en esta doctrina, donde al tratarse de las dos curvas

$$\Phi(xy) = 0 \qquad \Psi(xy) = 0$$

se consideran los *puntos de entrada* E (Φ, Ψ) de la curva Φ en Ψ, así como también los *puntos de salida* S (Φ, Ψ).

Cuando se tiene una tercera curva $f = 0$, entonces los puntos de intersección entre Φ y Ψ pueden ser E (Φ; Ψ, *f*) o S (Φ; Ψ, *f*); los primeros definidos por la condición

$$[\Phi\Psi] \cdot f = (\Phi'_x \cdot \Psi'_y - \Phi'_y \cdot \Psi'_x) \cdot f < 0,$$

y los segundos por la desigualdad contraria.

El teorema fundamental del Álgebra, afirmando que una ecuación de grado *n* tiene *n* raíces, fué demostrado por Gauss en Tesis de Doctorado (1790), valiéndose de la misma idea que utilizó después Kronecker para establecer el concepto de *característica* del sistema de funciones *f*, Φ, Ψ.

Dada la función

$$F(z) = \Phi(xy) + i \cdot \Psi(xy)$$

de variable compleja

$$z = x + i \cdot y = x + \sqrt{-1} \cdot y$$

y suponiendo que todas sus raíces son diferentes; es decir, que F *(z)* y F' *(z)* no admiten un máximo común divisor, llegó Gauss a demostrar que, tomando por curva *f* una circunferencia de radio suficientemente grande, la característica de las tres funciones *f*, Φ, Ψ, puede determinarse

y es precisamente igual al grado n de $F(z)$. Consecuencia de este razonamiento es que el *círculo f, estando dividido en dos semicírculos por el eje de las ordenadas (y), cada uno de éstos contiene n puntos* $E(f; \Psi, \Phi)$ *si n es un número par, y n puntos* $E(f; \Phi, \Psi)$ *si n es impar.*

En los artículos § 2 y § 3 de mi citada obra se hace observar que cuando los coeficientes de F [2] son reales, la función $\Psi(xy)$ se descompone en el producto

$$\Psi(xy) = y \cdot \theta(xy)$$

siendo $\theta(xy)$ una función de coeficientes reales. Puede entonces enunciarse un nuevo teorema sobre la característica del sistema de funciones Φ, θ y f, distinto del teorema de Sturm, generalizado por Kronecker, que se refiere a la característica de las funciones Φ, Ψ y f.

Corolario inmediato de nuestro teorema es la demostración directa de que *en toda función real, el número de raíces con parte imaginaria negativa es igual al número de las que tienen coeficiente imaginario positivo;* es decir, que si una función entera de coeficientes reales admite una raíz $\alpha + i \cdot \beta$, también aceptará su imaginaria conjugada $\alpha - i \cdot \beta$. Este conocido principio de Álgebra queda así establecido directamente, con independencia del teorema fundamental que precisa el número de raíces que tiene una función de grado n, y siguiendo un camino parecido al empleado por Gauss para demostrar este último.

Toda forma cuadrática de n variables puede descomponerse de una infinidad de maneras, en una suma de π cuadrados positivos y ν cuadrados negativos de funciones lineales independientes.

Los números

$$\pi, \nu \text{ y } \rho = n - \pi - \nu$$

son llamados los *números característicos* de la forma cuadrática

Considerando del discriminante R de la forma dada, la cadena de menores principales

$$R_n = R, R_{n-1}, R_{n-2} \ldots R_1, R_0 = 1$$

resulta que π es igual al número de permanencias y ν al número de variaciones que presenta dicha serie de menores.

Se dice que una forma es *positiva* cuando

$$\pi = n, \nu = \rho = 0;$$

siendo *negativa* en el caso de que se tenga

$$\nu = n, \pi = \rho = 0.$$

Las formas positivas y negativas se designan con el nombre de *formas definidas*.

D.—Una nueva forma cuadrática que resuelve el problema de encontrar el número de raíces reales de una ecuación

El problema de conocer el número de raíces reales de una ecuación, resuelto primeramente por Sturm, fué considerado de nuevo por el profesor Hurwitz, quien le halló elegante solución valiéndose de una forma cuadrática especial obtenida del modo siguiente:

Desarrollemos según las potencias decrecientes de z el cociente $\frac{\Phi(z)}{f(z)}$ y designemos la parte que contiene las potencias negativas de z por

$$c_0 z^{-1} + c_1 z^{-2} + c_2 z^{-3} + \ldots = \Sigma_{0\ldots}^{h} c_h z^{-h-1}$$

Eligiendo una función $\theta(z)$ entera de grado $(n-1)$ cuyos coeficientes sean variables arbitrarias e independientes

$$\theta(z) = t_0 + t_1 z + t_2 z^2 + \ldots + t_{n-1} z^{n-1}$$

efectuemos el producto

$$\frac{\Phi(z)}{f(z)} \cdot \theta^2 z = \frac{\Phi(z)}{f(z)} \cdot \Sigma_{0,n-1}^{i} \cdot \Sigma_{0,n-1}^{k} t_i \cdot t_h \cdot z^{i+h}$$

del cual se separa el coeficiente de z^{λ}, que resulta ser una forma cuadrática de las variables t_i, t_h

$$T_h = \Sigma^{i,k} c_{\lambda+i+k} t_i t_k$$

sirviendo para la mayor facilidad en las operaciones la primera de estas formas cuadráticas que corresponde a $\lambda = 0$,

$$T = \Sigma_{1,n-1}^{i,k} c_{i+k} t_i t_k$$

Las permanencias y variaciones de la serie de menores principales del determinante de esta forma, permiten calcular el número de raíces reales de la ecuación dada $f(z) = 0$, cuando la forma T se calcula para

$$\Phi(z) = (z - a) \cdot f'(z)$$

siendo a un número real cualquiera que no sea raíz de $f(z) = 0$.

En el artículo § 29 de mi obra citada, se expone un procedimiento *correlativo* al anterior y se resuelve el mismo problema mediante una *nueva* forma cuadrática

$$C = \Sigma_{1,n-1}^{i,k} a_{i+k} t_i t_k$$

distinta de la forma T de Hurwitz. Para obtenerla se desarrolla el cociente

$$\frac{\Phi(z)}{f(z)} = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \ldots$$

según las potencias ascendentes de la variable z, comenzando para ello la división por los términos independientes de ambos polinonios $\Phi(z)$ y $f(z)$; después de lo cual se considera la función racional de grado 0 en α y con n variables independientes

$$\lambda(z) = t_0 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + \ldots t^{n-1} z^{-n+1}$$

y se desarrolla el producto

$$\frac{\Phi(z)}{f(z)} \cdot \lambda^2(z) = \frac{\Phi(z)}{f(z)} \cdot \Sigma_{0,n-1}^{i} \Sigma_{0,n-1}^{k} t_i t_k z^{-i-k}$$

en el cual la potencia z^{μ} tendrá por coeficiente la forma cuadrática buscada

$$C_n = \Sigma_{0,n-1}^{i,k} a_{\mu+i+k} t_i t_k$$

Haciendo $\mu = 0$ se obtiene la cuadrática C, con la que se opera corrientemente para determinar el número de raíces reales de una ecuación, verificando los cálculos en el supuesto de que

$$\Phi(z) = (z - a) \cdot E_1 f(z)$$

y viendo las permanencias y variaciones que presenta la serie de menores principales del determinante de C.

Comparados ambos procedimientos, el de Hurwitz y el mío, se comprueba la diferencia esencial que existe entre las formas cuadráticas T y C, que resuelven el mismo problema.

Para que la cuadrática C sea una forma definida, son condiciones necesarias y suficientes que las funciones $\Phi(z)$ y $f(z)$ sean primas entre sí, que $f(z)$ no admita más que raíces reales distintas, y que el producto $\Phi(x) \cdot E_1 f(x)$ tenga siempre el mismo signo para todas las raíces x_i de $f(z) = 0$. Si dicho producto es positivo, la forma C resulta *positiva*, siendo *negativa* en el caso contrario.

E.—Solución del problema de Hurwitz

Suponemos a la ecuación dada

$$F(z) = a_0 z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots a_{n-1} z + a_n = 0$$

de coeficientes reales. Haciendo la sustitución

$$z = i \cdot y = y \cdot \sqrt{-1}$$

es fácil comprobar que

$$F(y \cdot \sqrt{-1}) = (\sqrt{-1})^n \cdot (F_1 - \sqrt{-1} \cdot F_2)$$

en donde

$$\left.\begin{aligned} F_1(y) &= a_0 y^n - a_2 y^{n-2} + a_4 y^{n-4} - \ldots \\ F_2(y) &= a_1 y^{n-1} - a_3 y^{n-3} + a_5 y^{n-5} - \ldots \end{aligned}\right\} \quad [1]$$

Cuando la variable z toma la forma compleja

$$zx + i \cdot y$$

entonces la función $F(z)$ se descompone del modo siguiente:

$$F(z) = F(x + i \cdot y) = \Phi(xy) + i \cdot \Psi(xy)$$

siendo $\Phi(xy)$ y $\Psi(xy)$ funciones reales de las variable x, y. Si en esta igualdad se hace $x = 0$ resultará, teniendo en cuenta las relaciones [1], que

$$\left.\begin{aligned} \Phi(0y) &= \pm F_1 \qquad \Psi(0y) = \mp F_2 \text{ si } n \text{ es número par} \\ \Phi(0y) &= \pm F_2 \qquad \Psi(0y) = \mp F_1 \text{ si } n \text{ es número impar.} \end{aligned}\right\} \quad [2]$$

Las funciones F_1 *y* F_2 *no pueden anularse simultáneamente para el mismo valor de la variable real* y, pues si así ocurriese resultaría que $F(z)$ tendría una raíz $i \cdot y$ puramente imaginaria, lo cual es contrario a la hipótesis hecha de que todas las raíces de $F(z)$ tienen parte real negativa, ya que el problema de Hurwitz consiste en averiguar las condiciones necesarias y suficientes que deben llenar los coeficientes de $F(z)$ para que todas sus raíces gocen de dicha propiedad.

Trazando un círculo de radio suficientemente grande en representación de la función arbitraria f, claro es que todas las raíces de la ecuación dada tendrán que estar en el semicírculo de la izquierda, único que tiene negativos los valores reales de x. Encerrados así los puntos raíces de la

ecuación, podremos tomar por curva f las líneas que limitan dicho semicírculo izquierdo, comprobándose entonces que sobre este contorno mixtilíneo existen $2n$ puntos $E(f;\Phi,\Psi)$ y $2n$ puntos $E(f;\Psi,\Phi)$, ya que la ecuación $F(z)$ tiene n raíces.

Demuéstrase en Álgebra que cada una de las dos semicircunferencias en que el eje vertical cartesiano de las y divide al círculo f, contiene

n puntos $E(f;\Phi,\Psi)$ si n es número par.
n puntos $E(f;\Psi,\Phi)$ si n es número impar.

Resultará entonces, según lo establecido en el párrafo anterior, que por estar todos los puntos raíces de $F(z)$ contenidos en el semicírculo izquierdo, *el diámetro vertical contendrá*

n puntos $E(f;\Phi,\Psi)$ si n es número par
n puntos $E(f;\Psi,\Phi)$ si n es número impar.

Teniendo en cuenta el valor [2] que en cada caso poseen las funciones Φ y Ψ, claro está que *el diámetro vertical contendrá siempre n puntos raíces de* $F_1 = 0$. Como, por otra parte, F_1 es de grado n, deduciremos entonces *que* $F_1(y)$ *y su derivada* $F_1'(y)$ *no pueden anularse simultáneamente;* es decir, que $F_1(y)$ y $F_1'(y)$ *son funciones primas entre sí.*

Los puntos $E(f;\Phi,\Psi)$ están caracterizados por la condición

$$[f,\Phi]\,.\,\Psi<0$$
$$[f,\Phi]=f'_x\,.\,\Phi'_y-f'_y\,.\,\Phi_x=\Phi'_y$$

ya que sobre el diámetro vertical se tiene $f=x=0$. Como además n es par, poniendo por Φ y Ψ sus valores [2], resultará

$$-F'_1(y)\,.\,F_2(y)<0 \qquad [3]$$

Cuando n es impar, los puntos contenidos en el diámetro vertical son $E(f;\Psi,\Phi)$, los que están definidos por la desigualdad

$$[f,\Psi]\,.\,\Phi<0$$

que también se transforma en la [3] sustituyendo los valores dados para Φ y Ψ en las relaciones [2].

El resumen de este análisis es que siempre, ya sea n par o impar, las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ son primas entre sí, $F_1(y)$ es de grado n, $F_1(y)$ y $F_1'(y)$ no tienen divisor común. Además, se verifica constantemente la desigualdad

$$F'_1(y)\,.\,F_2(y)<0$$

para todas las raíces de $F_1(y)=0$.

Tales son las condiciones generales encontradas por Hurwitz para que todas las raíces de la ecuación $F(z) = 0$ estén contenidas en el semicírculo de la izquierda; es decir, que tengan su parte real negativa. Al tratar de traducir estas condiciones en función de los coeficientes de la ecuación dada, es cuando nos separaremos de Hurwitz, ya que entonces utilizaremos nuestra forma cuadrática C en lugar de emplear la forma T de tan insigne matemático.

Vamos a considerar aisladamente los dos casos que pueden presentarse con relación a la paridad del número n.

F.—Condiciones cuando n es número par

El coeficiente a_n entrará en la función $F_1(y)$, así como a_{n-1} estará comprendido en $F_2(y)$. Podremos entonces escribir

$$\left.\begin{aligned} F_1(y) &= \pm a_n \mp a_{n-2} \cdot y^2 \pm a_{n-4} \cdot y^4 \mp \dots \\ F_2(y) &= \pm a_{n-1} \cdot y \pm a_{n-3} \cdot y^3 \mp c_{n-5} \cdot y^5 \pm \dots \end{aligned}\right\} \quad [4]$$

Recordando que se verifica

$$F_1'(y) = \frac{n \cdot F_1(y) - E_1 F_1(y)}{y}$$

por la definición misma de euleriana, resultará, en virtud de [3], que para cada raíz de $F_1(y) = 0$ se tendrá la desigualdad

$$\left(-\frac{F_2(y)}{y}\right) \cdot E_1 F_1(y) > 0 \quad [5]$$

Haciendo

$$f(y) = F_1(y), \quad \Phi(y) = \frac{F_2(y)}{y} = \pm a_{n-1} \mp a_{n-3} \cdot y^2 \pm \dots$$

se ve claramente qua las funciones $f(y)$ y $\Phi(y)$ reúnen todas las condiciones necesarias y suficientes para que la forma cuadrática C, obtenida según antes expusimos, resulte una *forma positiva*.

Desarrollando el cociente $\frac{\Phi(y)}{f(y)}$ según las potencias ascendentes de la variable y, para lo cual se comenzará la división por los términos independientes del numerador y denominador, se tendrá que no existen términos en los que la variable y éntre con exponente impar; es decir que

$$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \dots = 0$$

luego

$$\frac{\Phi(y)}{f(y)} = -\frac{\frac{F_2(y)}{y}}{F_1(y)} = \alpha_0 + \alpha_2 \cdot y^2 + \alpha_4 \cdot y^4 + \alpha_6 \cdot y^6 + \dots$$

Nuestra forma cuadrática C vale entonces

$$C = \Sigma^{i,k}_{0,\,n-1} a_{i+k} \cdot t_i \cdot t_k = \Sigma^{i,k}_{0,\,\frac{n}{2}-1} a_{2(i+k)} \cdot t_{2i} \cdot t_{2k} +$$

$$+ \Sigma^{i,k}_{0,\,\frac{n}{2}-1} a_{2(i+k+1)} \cdot t_{2i+1} \cdot t_{2k+1}$$

siendo necesariamente positiva. La primera de estas dos formas parciales en que se descompone C contiene solamente las variables t_0, t_2, t_4, t_6...; mientras que la segunda posee las otras variables t_1, t_3, t_5, t_7... Cada una de estas dos formas parciales ha de ser *definida* y, en particular, *positiva*.

Llamando

$$C' = \begin{vmatrix} a_0 & a_2 & a_4 & \dots & a_{n-2} \\ a_2 & a_4 & a_6 & \dots & a_n \\ a_4 & a_6 & a_8 & \dots & a_{n+2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{n-2} & a_n & a_{n+2} & & a_{2n-4} \end{vmatrix} \qquad C'' = \begin{vmatrix} a_2 & a_4 & a_6 & \dots & a_n \\ a_4 & a_6 & a_8 & \dots & a_{n+2} \\ a_6 & a_8 & a_{10} & \dots & a_{n+4} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_n & a_{n+2} & a_{n+4} & & a_{2n-2} \end{vmatrix}$$

se podrá enunciar la proposición siguiente:

I. *Para que la ecuación de grado par* F (z) = 0 *admita solamente raíces con parte real negativa, es necesario y suficiente que los determinantes* C', C'' *y todos sus menores principales sean positivos.*

Los coeficientes a_0, a_2, a_4... pueden calcularse fácilmente practicando el producto

$$(a_0 + a_2 y^2 + a_4 y^4 + \dots) \cdot (a_n - a_{n-2} y^2 + a_{n-4} \cdot y^4 - \dots)$$

e igualando el resultado al polinomio

$$a_{n-1} - a_{n-3} \cdot y^2 + a_{n-5} \cdot y^4 - \dots$$

Así procediendo, encontraremos

$$\left.\begin{array}{l} a_{n-1} = a_n \cdot a_0 \\ -a_{n-3} = a_n \cdot a_2 - a_{n-2} \cdot a_0 \\ a_{n-5} = a_n \cdot a_4 - a_{n-2} \cdot a_2 + a_{n-4} \cdot a_0 \\ -a_{n-7} = a_n \cdot a_6 - a_{n-2} \cdot a_4 + a_{n-4} \cdot a_2 - a_{n-6} \cdot a_0 \\ \dots\dots\dots \quad \dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \quad \dots\dots\dots\dots\dots \end{array}\right\} \qquad [6]$$

Tratemos de poner las condiciones expresadas por la proposición I en función explícita de los coeficientes a_n, a_{n-1}, a_{n-2}... de la ecuación dada.

Debiendo ser α_0 positivo, también tendrán que serlo a_n y a_{n-1}. Calculando el valor de α_2, se encontrará

$$\alpha_2 = \frac{a_{n-2} \cdot a_{n-1} - a_{n-3}\, a_n}{a_n^2}$$

y como α_2 ha de ser positivo, resultará

$$a_{n-2} \cdot a_{n-1} - a_{n-3} \cdot a_n = \begin{vmatrix} a_{n-1} & a_n \\ a_{n-3} & a_{n-2} \end{vmatrix} > 0$$

El segundo menor principal de C', o sea $\alpha_0,\ \alpha_4 - \alpha_2^2$, puede ponerse bajo la forma

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_0 & \alpha_2 & \alpha_4 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_2 \end{vmatrix}$$

cuyo determinante, multiplicado por la expresión

$$\begin{vmatrix} a_n & 0 & 0 & 0 \\ -a_{n-2} & a_n & 0 & 0 \\ a_{n-4} & -a_{n-2} & a_n & 0 \\ -a_{n-6} & a_{n-4} & -a_{n-2} & a_n \end{vmatrix} = a_n^4 \qquad [7]$$

produce el siguiente resultado, a causa de las igualdades [6]:

$$\begin{vmatrix} a_n & 0 & 0 & 0 \\ -a_{n-2} & a_{n-1} & a_n & 0 \\ a_{n-4} & -a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} \\ -a_{n-6} & a_{n-5} & a_{n-4} & -a_{n-3} \end{vmatrix} = a^n \cdot \begin{vmatrix} a_{n-1} & a^n & 0 \\ a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} \\ a_{n-5} & a_{n-4} & a_{n-3} \end{vmatrix}$$

de donde deduciremos que este último determinante de tercer orden tendrá que ser positivo. Tratando de un modo análogo al segundo menor principal de C'', o sea $\alpha_2 \cdot \alpha_6 - \alpha_4^2$, obtendremos los determinantes

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_0 & \alpha_2 & \alpha_4 & \alpha_6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 & \alpha_4 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_n & 0 & 0 & 0 \\ -a_{n-2} & a_n & 0 & 0 \\ a_{n-4} & -a_{n-2} & a_n & 0 \\ -a_{n-6} & a_{n-4} & -a_{n-2} & a_n \end{vmatrix}$$

cuyo producto vale

$$\begin{vmatrix} a_{n-1} & a^n & 0 & 0 \\ a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n \\ a_{n-5} & a_{n-4} & a_{n-3} & a_{n-2} \\ a_{n-7} & a_{n-6} & a_{n-5} & a_{n-4} \end{vmatrix}$$

determinante que ha de ser positivo.

De un modo idéntico pueden seguirse transformando los restantes me-

nores principales de C' y C'' en determinantes expresados con los coeficientes de la ecuación F $(z) = 0$. Pero es inútil desarrollar tales cálculos al objeto de conocer la ley general, que es su resultado, la cual puede enunciarse como sigue:

II. *Para que la ecuación de grado par* F (z) = 0 *no tenga más que raíces con parte real negativa, es condición necesaria y suficiente que el coeficiente* a_n *y los* n *primeros términos de la cadena de menores principales* A_1, A_2, A_3... A_n *del determinante*

$$\begin{vmatrix} a_{n-1} & a_n & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n & 0 & 0 & \dots \\ a_{n-5} & a_{n-4} & a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n & \dots \\ a_{n-7} & a_{n-6} & a_{n-5} & a_{n-4} & a_{n-3} & a_{n-2} & \dots \\ . & . & . & . & . & . & \\ . & . & . & . & . & . & \\ . & . & . & . & . & . & \end{vmatrix}$$

sean todos positivos.

A primera vista parece que la anterior proposición es un nuevo teorema; pero fácil resulta convencerse de que no es en el fondo otra cosa que el mismo *teorema de Hurwitz* expresado en forma distinta en que lo hizo su ilustre autor. Convirtiendo en la ecuación dada la variable z por $\frac{1}{z'}$, se llega a la ecuación transformada

$$f(z') = a_n z'^n + a_{n-1} z'^{n-1} + a_{n-2} z'^{n-2} + \dots + a_1 z' + a_0 = 0 \qquad [9]$$

que se obtiene de la primera cambiando a_0 en a_n, a_1 en a_{n-1}, a_2 en a_{n-2}, a_3 en a_{n-3}..., etc.

Pero demostrándose fácilmente que la inversa de una cantidad imaginaria $(-a \pm b\sqrt{-1})$ de parte real negativa ha de ser forzosamente de la forma $(-c \mp d\sqrt{-1})$ en donde $c > 0$, claro es que si todas las raíces de la ecuación dada tienen parte real negativa, estarán también en iguales condiciones las raíces de la ecuación [9], a la cual será asimismo aplicable el teorema de Hurwitz, y es entonces evidente que dicha aplicación conduce al determinante [8].

G.—Condiciones cuando *n* es número impar

El coeficiente a_n forma parte de $F_2(y)$, así como a_{n-1} entrará en $F_1(y)$. Analizando la estructura de ambas funciones F_1 y F_2, podremos escribir en el caso presente

$$\left.\begin{aligned} F_1(y) &= \pm a_{n-1} \cdot y \mp a_{n-3} \cdot y^3 \pm a_{n-5} \cdot y^5 \mp \dots \\ F_2(y) &= \pm a_n \mp a_{n-2} \cdot y^2 \pm a_{n-4} \cdot y^4 \mp \dots \end{aligned}\right\} \qquad [10]$$

De la igualdad [3] deduciremos que para cada raíz de $F_1(y) = 0$ se tendrá

$$F_2(y) \cdot E_1 \frac{F_1(y)}{y} < 0$$

Haciendo aquí

$$f(y) = \frac{F_1(y)}{y} \qquad \Phi(y) = F_2(y)$$

observaremos que las funciones $f(y)$ y $\Phi(y)$ reúnen todas las condiciones necesarias y suficientes para que la forma cuadrática C, obtenida desarrollando el cociente $\frac{\Phi(y)}{f(y)}$ según las potencias ascendentes de y, sea una forma definida, y en particular *negativa*.

El desarrollo de $\frac{\Phi(y)}{f(y)}$ no contiene más que términos dependientes de y^2; luego

$$e_1 = e_3 = e_5 = \ldots = 0$$

es decir, que

$$\frac{\Phi(y)}{f(y)} = \frac{F_2(y)}{\frac{F_1(y)}{y}} = e_0 + e_2 \cdot y^2 + e_4 \cdot y^4 + e^6 \cdot y_6 + \ldots$$

Nuestra forma cuadrática C vale aquí

$$C = \Sigma_{0,\frac{n-1}{2}}^{i,k} e_{2(i+k)} t_{2i} \cdot t_{2k} + \Sigma_{0,\frac{n-2}{2}}^{i,k} e_{2(i+k+1)} t_{2i+1} \cdot t_{2k+1} = \Sigma_{0,n-1}^{i,k} a_{i+k} \cdot t_i \cdot t_k,$$

siendo su determinante

$$E = \begin{vmatrix} e_0 & 0 & e_2 & 0 & \ldots & e_{n-1} \\ 0 & e_2 & 0 & e_4 & \ldots & 0 \\ e_2 & 0 & e_4 & 0 & \ldots & e_{n+1} \\ 0 & e_4 & 0 & e_6 & \ldots & 0 \\ e_4 & 0 & e_6 & 0 & \ldots & e_{n+3} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ e_{n-1} & 0 & e_{n+1} & 0 & & e_{2n-2} \end{vmatrix}$$

Por tener todas las raíces de la ecuación dada una parte real negativa, los coeficientes a_n y a_{n-1} tienen que ser necesariamente positivos, en virtud de las fórmulas elementales que expresan su valor en función de dichas raíces. De aquí se desprende que el coeficiente e_0 de la forma C es siempre positivo.

Siendo, pues, el primer término e_0 del determinante E, positivo, para que C resulte forma negativa, será preciso que todos los restantes menores principales de E sean alternativamente negativos y positivos. Tendremos así que $e_0 \cdot e_2 < 0$, luego $e_2 < 0$. Del mismo modo

$$e_2(e_0 \cdot e_4 - e_2^2) = \begin{vmatrix} e_0 & 0 & e_2 \\ 0 & e_2 & 0 \\ e_2 & 0 & e_4 \end{vmatrix} > 0$$

de donde $e_0 e_4 - e_2^2 < 0$. Análogamente

$$(e_0 e_4 - e_2^2) \cdot (e_2 e_0 - e_4^2) = \begin{vmatrix} e_0 & 0 & e_2 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 & e_4 \\ e_2 & 0 & e_4 & 0 \\ 0 & e_4 & 0 & e_6 \end{vmatrix} < 0$$

por lo que $e_2 e_6 - e_4^2 > 0$.

Prosiguendo de este modo llegaremos a la conclusión de que las dos series de menores principales de los dos determinantes

$$E' = \begin{vmatrix} e_0 & e_2 & e_4 & \dots & e_{n-1} \\ e_2 & e_4 & e_6 & \dots & e_{n+1} \\ e_4 & e_6 & e_8 & \dots & e_{n+3} \\ . & . & . & . & \\ . & . & . & . & \\ . & . & . & . & \\ e_{n-1} & e_{n+1} & e_{n+2} & & e_{2n-2} \end{vmatrix} \quad \text{y} \quad E'' = \begin{vmatrix} e_2 & e_4 & e_6 & \dots & e_{n-1} \\ e_4 & e_6 & e_8 & \dots & e_{n+1} \\ e_6 & e_8 & e_{10} & \dots & e_{n+3} \\ . & . & . & . & \\ . & . & . & . & \\ . & . & . & . & \\ e_{n-1} & e_{n+1} & e_{n+3} & & e_{2n-2} \end{vmatrix}$$

escritas una debajo de otra no presentan por sus signos más que variaciones — variaciones, o sea que adoptarán el aspecto, en cuanto a signos se refiere

$$+ - + - \dots \text{ menores de } E'$$
$$- + - + \dots \text{ menores de } E''$$

Tendremos así el siguiente nuevo teorema:

III. *Para que la ecuación de grado impar* $F(z) = 0$ *admita solamente raíces con parte real negativa, es necesario y suficiente que la doble serie formada por los menores principales de los determinantes* E′ *y* E″ *no presente más que variaciones — variaciones, siendo positivo su primer término.*

Expresemos ahora esta nueva proposición en función explícita de los coeficientes de la ecuación dada. Para ello igualemos el producto

$$(e_0 + e_2 \cdot y^2 + e_4 \cdot y^4 + \dots) \cdot (a_{n-1} - a_{n-3} \cdot y^2 + a_{n-5} \cdot y^4 - \dots)$$

al polinomio

$$a_n - a_{n-2} \cdot y^2 + a_{n-4} \cdot y^4 - a_{n-6} \cdot y^6 + \dots$$

y obtendremos

$$\left.\begin{array}{l} a_n = a_{n-1} \cdot e_0 \\ -a_{n-2} = a_{n-1} \cdot e_2 - a_{n-3} \cdot e_0 \\ a_{n-4} = a_{n-1} \cdot e_4 - a_{n-3} \cdot e_2 + a_{n-5} \cdot e_0 \\ -a_{n-6} = a_{n-1} \cdot e_6 - a_{n-3} \cdot e_4 + a_{n-5} \cdot e_2 - a_{n-7} \cdot e_0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \quad [11]$$

Hallando el valor de e_2 encontraremos

$$e_2 = \frac{a_n \cdot a_{n-3} - a_{n-1} \cdot a_{n-2}}{a_{n-1}} < 0$$

luego

$$a_n \cdot a_{n-3} - a_{n-1} \cdot a_{n-2} = \begin{vmatrix} a_n & a_{n-1} \\ a_{n-2} & a_{n-3} \end{vmatrix} < 0$$

El segundo menor principal de E′ o sea $e_0 \cdot e_4 - e_2^2 < 0$, produce, multiplicándolo por $a^4{}_{n-1}$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_0 & e_2 & e_4 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_0 & e_2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_{n-1} & 0 & 0 & 0 \\ -a_{n-3} & a_{n-1} & 0 & 0 \\ a_{n-5} & -a_{n-3} & a_{n-1} & 0 \\ -a_{n-7} & a_{n-5} & -a_{n-3} & a_{n-1} \end{vmatrix}$$

y recordando las igualdades [11], el siguiente determinante

$$\begin{vmatrix} a_{n-1} & 0 & 0 \\ -a_{n-3} & a_n & a_{n-1} \\ a_{n-5} & -a_{n-2} & -a_{n-3} \\ -a_{n-7} & a_{n-4} & a_{n-5} \end{vmatrix} = a^{n-1} \cdot \begin{vmatrix} a_n & a_{n-1} & 0 \\ a_{n-2} & a_{n-3} & a_n \\ a_{n-4} & a_{n-5} & a_{n-2} \end{vmatrix}$$

que ha de ser negativo.

Tratando de un modo idéntico al segundo menor principal de E″, o sea $e_2 \cdot e_0 - e_4^2 > 0$ nos resultará

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ e_0 & e_2 & e_4 & e_6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & e_0 & e_2 & e_4 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_{n-1} & 0 & 0 & 0 \\ -a_{n-3} & a_{n-1} & 0 & 0 \\ a_{n-5} & -a_{n-3} & a_{n-1} & 0 \\ -a_{n-7} & a_{n-5} & -a_{n-3} & a_{n-1} \end{vmatrix}$$

el siguiente producto

$$\begin{vmatrix} a_n & a_{n-1} & 0 & 0 \\ a_{n-2} & a_{n-3} & a_n & a_{n-1} \\ a_{n-4} & a_{n-5} & a_{n-2} & a_{n-3} \\ a_{n-6} & a_{n-7} & a_{n-4} & a_{n-5} \end{vmatrix}$$

que ha de ser un determinante positivo.

No es preciso llevar más adelante este cálculo para deducir la ley general que se busca, pues visto queda que en esta serie de determinantes formados con los coeficientes de la ecuación dada, cada dos términos consecutivos son alternadamente positivos y negativos; es decir, que tiene por sus signos la forma $+, +, -, -, +, + \ldots$

Queda así demostrado el siguiente nuevo teorema:

IV. *Para que la ecuación de grado impar* $F(z) = 0$ *no tenga más que raíces con parte real negativa, es condición necesaria y suficiente que en la serie formada por el coeficiente* a_{n-1} *y los* n *primeros menores principales* $A_1, A_2, A_3, \ldots A_n$ *del determinante*

$$\begin{vmatrix} a_n & a_{n-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ a_{n-2} & a_{n-3} & a_n & a_{n-1} & 0 & 0 & \ldots \\ a_{n-4} & a_{n-5} & a_{n-2} & a_{n-3} & a_n & a_{n-1} & \ldots \\ a_{n-6} & a_{n-7} & a_{n-4} & a_{n-5} & a_{n-2} & a_{n-3} & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \end{vmatrix}$$

cada dos términos consecutivos sean alternadamente positivos y negativos.

Salvo las dos primeras desigualdades, las restantes que se obtienen de aplicar el anterior teorema son sucesivamente iguales y diferentes de las que resultan de expresar el teorema de Hurwitz para la ecuación

$$f[z'] = F\left(\frac{1}{z}\right).$$

Dice, en efecto, esta proposición que todos los menores principales del determinante [8] son positivos, ya sea *n* par o impar, cuando todas las raíces de la ecuación dada tienen parte real negativa; y fácil es observar que las desigualdades relativas a los menores principales de [12] y [8] compuestos de un número par de columnas son idénticamente iguales entre sí, mientras que son distintas las desigualdades correspondientes a aquellos menores que en ambos determinantes [12] y [8] están formados de un número impar de líneas. Esto no obstante, tan ciertas son unas condiciones como otras, pues lo que prueba tal desacuerdo es que el teorema IV es una proposición distinta de la de Hurwitz, con la cual tiene una íntima relación por cuanto de las desigualdades expresadas por el determinante [12] y el enunciado IV pueden deducirse las que caracterizan el enunciado de Hurwitz. Resulta, por tanto, dicho brevemente, que el teorema de Hurwitz es corolario de nuestra proposición IV, según no es difícil comprobar.

H.—**Condiciones para que todas las raíces tengan parte real positiva**

Tanto el teorema II como el IV expresan condiciones para que las raíces de la ecuación dada tengan todas *parte real negativa.* En caso de que se desee encontrar los requisitos a que habrán de satisfacer los coeficientes de la ecuación para que todas sus raíces tengan *parte real positiva,* bastará efectuar en $F[z] = 0$ la transformación $z = -x$, aplicando a la nueva ecuación

$$F(-z_1) = 0 = \pm a_0 z_1^n \pm a_1 z_1^{n-1} \pm a_2 z_1^{n-2} \pm \ldots - a_{n-3} z_1^3 + \\ + a_{n-2} z_1^2 - a_{n-1} z + a_n$$

los teoremas II y IV. Así resultará:

V. *Para que la ecuación de grado par* $F[z] = 0$ *no tenga más que raíces con parte real positiva, será condición necesaria y suficiente que el coeficiente* a_n *y los* n *primeros menores principales* A_1, A_2, A_3, ... A_n *del determinante*

$$\begin{vmatrix} -a_{n-1} & a_n & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ -a_{n-3} & a_{n-2} & -a_{n-1} & a_n & 0 & 0 & \ldots \\ -a_{n-5} & a_{n-4} & -a_{n-3} & a_{n-2} & -a_{n-1} & a_n & \ldots \\ -a_{n-7} & a_{n-6} & -a_{n-5} & a_{n-4} & -a_{n-3} & a_{n-2} & \ldots \\ . & . & . & . & . & . & \\ . & . & . & . & . & . & \\ . & . & . & . & . & . & \end{vmatrix}$$

sean todos positivos.

VI. *Para que la ecuación de grado impar* $F[z] = 0$ *no tenga más que raíces con parte real positiva, es condición necesaria y suficiente que en la serie formada por el coeficiente* $[-a_{n-1}]$ *y los* n *primeros principales* A_1, A_2, A_3, ... A_n *del determinante*

$$\begin{vmatrix} a_n & -a_{n-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ a_{n-2} & -a_{n-3} & a_n & -a_{n-1} & 0 & 0 & \ldots \\ a_{n-4} & -a_{n-5} & a_{n-2} & -a_{n-3} & a_n & -a_{n-1} & \ldots \\ a_{n-6} & -a_{n-7} & a_{n-4} & -a_{n-5} & a_{n-2} & -a_{n-3} & \ldots \\ . & . & . & . & . & . & \ldots \\ . & . & . & . & . & . & \ldots \\ . & . & . & . & . & . & \ldots \end{vmatrix}$$

cada dos términos consecutivos sean alternadamente positivos y negativos.

El razonamiento seguido para establecer las proposiciones II y IV, su-

pone implícitamente que la ecuación $F[z] = 0$ no admite raíces múltiples, pues con tal hipótesis es como se establece en Algebra que sobre la circunferencia f de radio suficientemente grande existen $2n$ puntos E $(f; \Phi, \Psi)$ y otros $2n$ puntos E $(f; \Psi, \Phi)$. Los teoremas II y IV quedan, pues, demostrados para el caso en que el discriminante de $F[z]$ es diferente de cero. Veamos ahora cómo puede salvarse tal restricción, a fin de que ambos enunciados, al igual que los V y VI, sean generales.

La demostración la haremos con relación al teorema II, ya que puede adaptarse íntegramente para el IV.

Si los determinantes del teorema II son todos positivos, la forma cuadrática C será positiva, y, por consecuencia, las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ no podrán tener raíces comunes; resultará, pues, que la ecuación $F(z) = 0$ no admitirá raíces que, como $i \cdot y$, sean puramente imaginarias, sin parte real alguna. Además, $F(z) = 0$ no puede tener raíz con parte real positiva, pues, de lo contrario, se podrían hacer variar los coeficientes de F en cantidades bastante pequeñas para que los menores del determinante (8) permaneciesen positivos, para que $F(z) = 0$ admitiese siempre raíces con parte real positiva y para que la nueva función F′ no tuviese raíz múltiple alguna. Resultados que están en contradicción con el teorema II.

Recíprocamente, si $F(z) = 0$ no tiene más que raíces imaginarias con parte real negativa, ninguno de los menores del determinante (8) puede ser negativo. Será preciso demostrar que haciendo esta suposición sobre las raíces de $F(z)$, ninguno de dichos determinantes puede ser cero. Admitamos, por ejemplo, que

$$\begin{vmatrix} a_{n-1} & a_n & 0 & 0 \\ a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n \\ a_{n-5} & a_{n-4} & a_{n-3} & a_{n-2} \\ a_{n-7} & a_{n-6} & a_{n-5} & a_{n-4} \end{vmatrix}$$

sea el primer menor nulo. Substituyamos entonces F por $F' = F + \varepsilon\Phi$; se podrán determinar los coeficientes arbitrarios de Φ de tal modo que para valores positivos o negativos de ε suficientemente pequeños, la función F no tenga ya raíces iguales, y que las partes reales de estas raíces permanezcan negativas.

A la función F′ corresponderá el menor A'_4 que ordenaremos en su desarrollo con relación a las potencias de ε; el coeficiente del término en ε no es idénticamente nulo; por tanto, se podrá todavía elegir el signo de ε de modo que A'_4 sea negativo. Tal resultado está en contradicción con el teorema II.

I.—Ejemplos:

1.° Sea la ecuación de segundo grado

$$a_0x^2 + a_1x + a_2 = 0$$

a la cual se quieren aplicar los teoremas encontrados para expresar las condiciones inherentes al caso en que todas la raíces tienen parte rea negativa. La proposición II da

$$a_2 > 0 \quad a_1 > 0 \quad a_1a_2 > 0$$

o sea

$$a_2 > 0 \quad a_1 > 0 \quad a_0 > 0$$

que son las desigualdades necesarias y suficientes que se buscaban.

Este resultado puede obtenerse también de la conocida fórmula

$$x = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_0a_2}}{2a_0}$$

por medio de un sencillo análisis que no insertamos por brevedad.

2.° Aplicando a la ecuación de tercer grado

$$a_0x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 = 0$$

nuestra proposición IV, obtendremos:

$$a_2 > 0 \quad a_3 > 0 \begin{vmatrix} a_3 & a_2 \\ a_1 & a_0 \end{vmatrix} < 0 \begin{vmatrix} a_3 & a_2 & 0 \\ a_1 & a_0 & a_3 \\ a_0 & 0 & a_1 \end{vmatrix} < 0$$

o sea

$$a_2 > 0 \quad a_3 > 0 \quad a_3a_0 - a_1a^2 < 0 \quad a_1(a_0a_3 - a_1a_2) < 0$$

de donde

$$a_1 > 0 \quad a_2 > 0 \quad a_3 > 0 \quad a_1a_2 - a_0a_3 > 0$$

cuyas desigualdades también se encuentran aplicando el teorema de Hurwitz.

3.° A la ecuación de cuarto grado

$$a_0x^4 + a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4 = 0$$

se aplicará la proposición II, obteniéndose

$$a_4 > 0 \quad a_3 > 0 \begin{vmatrix} a_3 & a_4 \\ a_1 & a_2 \end{vmatrix} > 0 \begin{vmatrix} a_3 & a_4 & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ 0 & a_0 & a_1 \end{vmatrix} > 0$$

$$\begin{vmatrix} a_3 & a_4 & 0 & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ 0 & a_0 & a_1 & a_2 \\ 0 & 0 & 0 & a_0 \end{vmatrix} > 0$$

o bien

$$a_4>0 \quad a_3>0 \quad a_3a_2-a_1a_4>0 \quad a_1a_2a_3-a_0a_3^2-a_1^2a_4>0$$
$$a_0a_1a_2a_3-a_0^2a_3^2-a_0a_1^2a_4>0.$$

El teorema de Hurwitz nos da

$$a_0>0 \quad a_1>0 \quad a_1a_2-a_0a_3>0 \quad a_1a_2a_3-a_0a_3^2-a_1^2a_4>0$$
$$a_1a_2a_3a_4-a_1^2a_4^2-a_0a_3^2a_4>0$$

cuyas desigualdades, aparentemente distintas de las anteriores, son iguales substancialmente por cuanto es fácil deducir con rapidez un sistema del otro

4.° La proposición IV aplicada a la ecuación

$$a_0x^5+a_1x^4+a_2x^3+a_3x^2+a_4x+a_5=0$$

nos produce

$$a_4>0 \quad a_5>0 \begin{vmatrix} a_5 & a_4 \\ a_3 & a^2 \end{vmatrix} <0 \begin{vmatrix} a_5 & a_4 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_5 \\ a_1 & a_0 & a_3 \end{vmatrix} <0$$

$$\begin{vmatrix} a_5 & a_4 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_5 & a_4 \\ a_1 & a_0 & a_3 & a_3 \\ a_0 & 0 & a_1 & a_0 \end{vmatrix} >0 \begin{vmatrix} a_5 & a_4 & 0 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_5 & a_4 & 0 \\ a_1 & a_0 & a_3 & a_2 & a_5 \\ 0 & 0 & a_1 & a_0 & a_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_1 \end{vmatrix} >0$$

o lo que es igual

$$a_4>0 \quad a_5>0 \quad a_5a_2-a_3a_4<0$$
$$a_2a_3a_5+a_1a_4^2a_5-a_0^2a_5-a_4a_3<0$$
$$a_1a_2a_3a_4+a_0a_2a_3a_5+2a_0a_1a_4a_5-a_0^2a_5^2-a_1^2a_4^2-a_1a_5a_2^2-a_0a_4a_3^2>0 \quad [13]$$
$$(a_0a_1a_3-a_1^2a_2).(a_2a_5-a_4a_3)+(a_0a_1a_5-a_1^2a_4).(a_1a_4-a_0a_5)>0$$

Aplicando el teorema de Hurwitz a la inversa de la ecuación dada, tendremos

$$a_5>0 \quad a_4>0 \begin{vmatrix} a_4 & a_5 \\ a_2 & a_3 \end{vmatrix} <0 \begin{vmatrix} a_4 & a_5 & 0 \\ a_2 & a_3 & a_4 \\ a_0 & a_1 & a_2 \end{vmatrix} <0$$

$$\begin{vmatrix} a_4 & a_5 & 0 & 0 \\ a_2 & a_3 & a_4 & a_5 \\ a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ 0 & 0 & a_0 & a_1 \end{vmatrix} >0 \begin{vmatrix} a_4 & a_5 & 0 & 0 & 0 \\ a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & 0 \\ a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ 0 & 0 & a_0 & a_1 & a_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_0 \end{vmatrix} >0$$

cuyos determinantes desarrollados son

$$\left.\begin{array}{c} a_5 > 0 \quad a_4 > 0 \quad a_3a_4 - a_2a_5 > 0 \\ a_2a_3a_4 + a_0a_4a_5 - a_1a_4^2 - a_5a_2^2 > 0 \\ a_1a_2a_3a_4 + a_0a_2a_3a_5 + 2a_1a_4r_5a_0 - a_0^2a_5^2 - a_1^2a_4^2 - a_1a_5a_2^2 - a_0a_4a_3^2 > 0 \\ (a_0a_1a_2 - a_0^2a_3) \cdot (a_4a_3 - a_2a_5) + (a_0a_1a_4 - a_0^2a_5) \cdot (a_0a_5 - a_1a_4) > 0. \end{array}\right\} [14]$$

Los sistemas (13) y (14) son distintos de forma, pero íntimamente relacionados. Las desigualdades primera, segunda, tercera y quinta de ambos grupos son idénticas entre sí. En cuanto a las desigualdades cuarta y sexta, las del sistema (14), se pueden deducir de sus homólogas del grupo (13). Restando de la desigualdad seis de (13), la cuarta de (13) multiplicada por $a_0\,a_1$, se obtiene la número cuatro de (14), después de dividir el resultado así calculado por a^2_1.

La desigualdad seis de (14) es igual a la cinco de (13) multiplicada por a_0. Los coeficientes a_0 y a_1 son ambos positivos.

Enumeración de los curculiónidos de la Península Ibérica e Islas Baleares

por

Luis Iglesias Iglesias

(Continuación.)

bicolor *Fahrs.*
España, 141, Andalucía (Heyden), 1.

inops *Gyllh. (curviscelis* Desbr.)
Rosas, Empalme (Gerona), Vallvidriera (Barcelona) (Cuni), 31, 32.

mollis *Gyllh.*
Empalme (Gerona) (Cuni), 31.

setifrons *Duv.*
Caldas de Malavella (Gerona) (Cuni), 31.

latipennis *Schh.*
Portugal (Schönherr), 1, 141, 123.

TRACHYPHLOEUS GERMAR

Lacordairius BRIS.; *Mitomermus* DUV.

Seidlitzi *Bris.*
España, 141, 150. Escorial, 12. La Liviana, Olivenza (Badajoz); debajo de las piedras; abril-mayo (Uhagón), 146.

pustulatus *Seidl.*
España, 75, 141, 150.

nodipennis *Chevr.*
España, 150.

muralis *Bedel.*
Castilla, 150. Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 78.

laticollis *Boh. (rectus* Thoms.; *spinimanus* Thoms.; *spinosulus* Gaut.)
Andalucía (Waltl), 129.

orbipennis *Desbr.*
Portugal, 75, 150. San Martinho d'Anta (C. de Barros), 51.

spinimanus *Germ. (lanuginosus* Gyllh.)
Granada (Rosenhauer), 129.

globicollis *Desbr. (globicollis* Stierl.)
España, 150. Pozuelo de Calatrava (Fuente), 86. Ciudad Real, 75.

bifoveolatus *Beck. (squamosus* Gyllh.; *scaber* Seidl.; *rostratus* Thoms.)
Rosas (Gerona) (Cuni), 31.

setiger *Seidl. (maculatus* Perris.)
España, 75. Baleares, 64. Menorca (Cardona), 16.

brevirrostris *Bris.*
España, 141, 150.

guadarramus *Seidl.*
España meridional, 150. Sierra del Guadarrama (Kiesenwetter), 75, 141.

muricatus *Stierl.*
Sur de España, 141, 150.

algirinus *Seidl.*
Fornells en Pla d'es Castell (Menorca); mayo (Cardona), 16.

subsetulosus *Daniel.*
Pozuelo de Calatrava (Fuente), 86.

ludificator *Gyllh.*
España, Portugal, 41.

MITOMERMUS Duv.

variegatus *Küster (hystrix* Duv.)
España, 75. Baleares, 64. Torre den Pau (Mallorca), Moragues, 146. Calpe (Moroder). Cádiz (Lema). Gibraltar (Champión), 157.

CATHORMIOCERUS Sch. s. str.

validiscapus *Roug (cordicollis* Seidl.).
Aragón (Dieck). Guadalajara (Uhagón), 145. Soria, Peñagolosa (Escalera), Sierra del Toro (Moroder), 157.

socius *Bohm.* nec *Seidl.*
Escorial (Escalera), 157. España, 141, 150. Escorial (Martínez). Avila (Silvela), 143. Sierra de Espuña (Murcia), 91.

curviscapus *Seidl.*

Ronda, Bobadilla, Fuentepiedra, Molinicos (Escalera), 157. España, 141, 150. Andalucía (Seidlitz), 145.

var. insularis *Escalera* Menorca (Cardona), 157.

gaditanus *Escalera.*

Grazalema (Escalera), 157.

Bolivari *Uhagón.*

Olivenza (Uhagón), 157. España, 150. Malpica de España (Uhagón), 145.

var. malacensis *Escalera,* Málaga (Bolívar), 157.

estrellanus *Escalera.*

San Martinho d'Anta; Covas, Vargellas; Chancelleira (Correa de Barros), 157.

Carpetanus *Uhagón.*

La Granja, Escorial (Uhagón), Villa Real, Vargellas (Correa de Barros), 157.

elongatulus *Uhagón.*

Olivenza (Uhagón), 157, 145. España, 150.

tenuiscapus *Frm.*

Gibraltar (Champion). Algeciras (Bolívar), 157. España, 75 141, 150.

myrmecophilus *Seidl. (Reitteri* Stierl.).

Vigo (Iglesias). Leça, San Martinho d'Anta (Correa de Barros). Cercedilla (Bolívar), 157.

Diecki *Seidl.*

Alcira, dehesa de la Albufera, Alginet (Moroder), 157.

picturatus *Laf.*

Pozuelo de Calatrava (Lafuente), 78, 157, 58. España, 150.

curvipes *Woll.*

Cala, San Vicente de la Barquera (Bolívar). Vigo (Iglesias, Uhagón). Leça, San Martinho d'Anta (Correa de Barros), 157. España, 150. Sierra de la Estrella (Heyden), 145. Cea (Portugal), 97.

porculus *Uhagón.*

Escorial (Escalera, Pérez Arcas y Martínez Sáez). San Martinho d'Anta (Correa de Barros), 157. España, 150.

nevadensis *Escalera* (*socius* Seidl.).

Huéjar (Escalera).

horrens *Gyll. (sulcirostris* Chevr., *churchevilei* Desbr., *alternans* Desbr.).

Peña de Francia (Pérez Arcas), Coruña (Bolívar). Avila (Silvela). Albarracín (Zapater), Vigo, Coruña (Rico), Puerto del Pico (Ardois). Riofrío, El Escorial, La Granja (Escalera), San Martinho d'Anta (Correa de Barros), 157. La Granja, 92. Sanlúcar, Granada (Waltl), 129. El Escorial, 150.

Chevrolati *Seidl. (mutandus* Mars.).

Peña de Francia, Soria (Pérez Arcas), Villarejo del Valle, Navarredonda (Martínez y Sáez). El Escorial (Escalera). Emperador (Carrasco), 157. España, 141, 150; El Escorial, Abril (Uhagón), 147. La Granja (Champión), 22.

Moroderi *Escalera.*

Sierra del Toro (Moroder). Moncayo (Pérez Arcas). Bosots, Les, en el Valle de Arán (Hilaire), 157.

Barrosi *Solari (Schaumius).*

San Martinho d'Anta (Correa de Barros), 157, 27.

pygmæus Seidl. *(Schaumius liliputanus* Mars.).

Aranjuez (Seidlitz). Quero (Escalera), 157, 145. España, 141, 150.

Championi *Escalera.*

Guadalaviar (Champión, Escalera). Sierra del Toro (Moroder), 157.

seguranus *Escalera.*

El Pardal, en la Sierra de Segura (Escalera), 157.

var. pozuelensis *Escalera.*

Pozuelo de Calatrava (Lafuente), 157.

densestriatus *Reitt.*

Talavera de la Reina (Lauffer), 157, 150.

Martinezii *Escalera.*

Villarejo del Valle (Martínez y Sáez), 157.

tenuicornis *Escalera.*

Cala en Huelva (Bolívar), 157.

salinus *Escalera.*

Torrevieja (Escalera), 157.

Fuentei *Desbr.*

Almagro (Ardois). Pozuelo de Calatrava (Lafuente), 157, 46. España, 150.

irrasus *Seidl.*

La Granja (Uhagón). El Escorial (Escalera, Pérez Arcas, M. Sáez). Guadarrama (Schramm). Alcuéscar (Pacheco), 157, 145. España, 141, 150.

var. cantabricus *Escalera.*

Andara (Escalera), 157.

var. arragonicus *Escalera.*

Moncayo (Pérez Arcas, Champión), 157, 145.

transmontanus *Escalera.*

San Martinho d'Anta (Correa de Barros), 157.

gracilior *Frm.*

Gibraltar (Champión), 157, 150.

terolensis *Escalera.*

Casas de Herreros, Segorbe (Moroder). Gea (Escalera), 157.

hirticulus *Seidl.*

Jumilla (Escalera). Alginet, Porta-Cœli, Torrente (Moroder), 157. España, 150. Alicante, Valencia (Seidlitz), 145.

var. beterensis *Escalera.*

Bétera (Moroder), 157.

biseriatus *Escalera.*

Torrevieja, El Pardal (Escalera), 157.

Lethierry *Chevr.*

El Escorial (Seidlitz). Piedralaves (Escalera), 157, 145. España, 141, 150.

Sagrensis *Escalera.*

Puebla de Don Fadrique (Escalera), 157.

bacaresensis *Escalera.*

Sierra de Bacares (Escalera), 157.

gracilis *Seidl.* (*gracens* Mars.).

Sierra Nevada (Seidlitz). Huéjar (Escalera), 157, 145. España, 141, 150.

proximus *Uhagón.*

Puertollano (Uhagón), 157, 145. España, 150. Dehesa de Olivenza, Malpica, Badajoz (Uhagón), Badajoz (Cassini), 145.

lusitanicus *Stierl.*

Portugal, según Stierlin, 157, 145, 150.

excursor *Stierl.*

Alcalá, El Pardal, Ronda (Escalera). Pozuelo de Calatrava (Lafuente). Gibraltar (Champión). Madrid (Pérez Arcas, Martínez Sáez). Granada (Oberthur). Badajoz, Puertollano (Uhagón). Vallecas (Pérez Arcas), Algeciras (Arias), 157. España merid., 141, 150.

lapidicola *Chevr. (Korbi* Stierl., *Vuillefroy* Bris., *cordatus* Dbr.)

Valdemoro (Beltrán). Montarco (Bolívar). Alcalá de Henares, Retortillo, Fresno, Atienza, El Pobo, Almonacid, Peralejo, Soria, Peñagolosa, Val de Tajo (Escalera). Albarracín (Zapater), Cuenca (Castro). Guadalajara (Uhagón). Espinosa de Henares (Paz), Soria (Pérez Arcas), Tragacete, Guadalaviar (Champión), 157. Alar del Rey, Reinosa (Brisout), 12. España, 150.

inflatiscapus *Escalera.*

Canales en Logroño (Champión), 157.

crassiscapus *Escalera (sp. inord).*

Huéscar, Puebla de Don Fadrique (Escalera), 157.

Moraguesi *Dbr.*

Mallorca, 157; Mallorca (Moragues), 45, 150.

balearicus *Dbr. (sp. incert. sedis).*

Baleares, 157.

canaliculatus *Schauf. (cordatus* Desbr.)

Baleares, 64, 141, 150. Mallorca (Schauf), 145. Torre den Pau (Mallorca) (Moragues), 146.

BRADYCINCTUS Schaufus

Ignatii *Schauf.*

Baleares, 64, 141, 150.

CNEORRHININAE Desbrochers

HEYDENONYMUS Desbrochers

amplicollis *Boh. (Seiditzi* Desbr.).

Portugal (Hoffmanseg), 63, 150.

CNEORRHINUS Schönher

barcelonicus *Herbst.*

España, 150. San Genís. Horta (Barcelona), (Cuni), 32.

argentatus *Perris. (argentifer* Marsh.).
España, 150. El Escorial, 144. El Escorial (Perris), 41.

hispanus *Herbst.*
España, 150.

var. ludificator *Gyllh. (prodigus* Desbr.).
España meridional. Portugal. Sierra de la Estrella (col. Heyden y Bruck), 144. Cea (Portugal), 92. Vigo (Champión), 23. Galicia (P. Arcas), 147. Málaga (Rosenhauer), 129. Portugal (Barrois), 147.

Bellieri *Bris.*
España, Portugal, 150. Andalucía; octubre (Rosenhauer), 117.

Heydeni *Tourn. (Martini* Fairm.)
Portugal, 150. Lisboa (col. Heyden), 144. Lisboa (Martin), 70.

plagiatus *Schall (globatus* F.; *globatus* Herbst.)
Torre den Pau (Mallorca) (Moragues), 110. Cádiz (Pérez Arcas), 147. Rosas (Gerona) (Cuni), 31. España, 144. Pina (Zaragoza) (Beché), 4.

a. parapleurus *Marsh. (albicans* Boh.)
Sanlúcar (Málaga) (Rosenhauer), 129.

a. andalusiacus *Tourn.*
España meridional, 150.

a. tristis *Stierl.*
España, 150.

a. vicinus *Desbr.*
España meridional, 150. Andalucía, 144-63.

piriformis *Boh.*
Portugal, 150. Portugal, España, Escorial, La Granja, Guadarrama (Desbrochers), 41. Castilla, Guipúzcoa (Bellver), 6. La Granja, Villarejo del Valle (Martínez), Escorial (Uhagón), 147. Piedrahita (Ávila) (Champión), 20, 22.

a. lateralis *Graëlls.*
España, 150. Galicia (Graëlls), 88.

dispar *Graëlls.*
España, 150. Sierra de la Estrella, Escorial, Sierra del Guadarrama, Gredos, Córdoba, Andalucía (Bruck, Heyden, Kirch, Tournier), 144. Andalucía, Vigo, Aranjuez, Guadarrama, Portugal, Coimbra (P. de Oliveira), 41. Piedrahita (Ávila), Vigo, Carayo

(Champión), 20, 23. Escorial, Alberca, Salamanca (Pérez Arcas), La Granja (Uhagon), 147.

a. meleagris *Graëlls.* (♀ *Graëllsi* Bris.)

España, 150: Escorial, en las encinas (Brisout), 12. Cea (Portugal), 92.

a. Paulinoi *Stierl.*

Portugal, 150.

cordubensis *Kirch. (escorialensis* Desbr.)

España, 150. España, Portugal (col. Kirch y Tournier). 144. Córdoba (col. Müller y Kiesenwetter), 92. Aranjuez; abril (Uhagón), 147. Escorial (Desbrochers), 63.

hypocyaneus *Boh.*

Portugal, 150. Coimbra (Paulino d'Oliveira), 113.

hispanicus *Desbr.*

España, Portugal, 150. España, Portugal (P. d'Oliveira), 41. Dos Hermanas (Calderón), 106.

a. sulcifrons *Desbr.*

Aranjuez, 144. Aranjuez (Desbrochers), 63.

a. 5carinatus *Desbr.*

Reinosa, 144. Reinosa (Desbrochers), 63.

spinipes *Pérez.*

España meridional, 150. Alberca de Salamanca. Sierra de Gredos, Villarejo del Valle (Martínez), 104, 147. Sierra de Gredos (Pérez Arcas), 41. Béjar (Salamanca) (Champión), 20.

tumidus *Desbr.*

España, 144, 150.

cordicollis *Desbr.*

Portugal (col. Desbrochers), 41, 150.

similaris *Pic.*

Castilla, 150.

modestus *Pic.*

España, 150.

augustus *Desbr.*

Portugal, 63, 144, 150. Portugal (col. Desbrochers), 41.

tarsalis *Tourn.*

Andalucía, 144. Aranjuez (Tournier), 41-150.

Diecki *Tourn.*

Algeciras. Andalucía (Heyden), 144.

carinirostris *Boh. (gypsiventer, Baulnyi* Bris.)

Portugal, 150. La Granja, 92. Baleares, 64. Madrid, Escorial, (Uhagon), 147. Escorial, Madrid (Brisout), 12.

a. oxyops *Desbr.*

Portugal, 144, 63, 150.

albinus *Boh.*

Baleares, 64. Menorca (Cardona), 16.

consentaneus, *Desbr.*

Valencia (Moroder), 60.

ecarinatus *Desbr.*

Barca d'Alva, Meronço, Pinhâo (Portugal) (Barros), 27.

amplicollis *Boh.*

Portugal, 144.

leptolepyroides *Desbr.* Valencia (Moroder), 60.

LIOPHLOEUS Germar

Paulinoi *Desbr.*

Portugal, 150. Azambuja (Portugal) (Paulino d'Oliveira), 41.

GEONEMUS Schönherr

flavellipes *Al. (illaetabilis* Boh.; *tergoratus* Germ.)

Calella (Barcelona); en las encinas y en la *Coryaria mirtifolia* (Cuni), 33. Baleares, 64. Mallorca (Moragues), 147.

caudulatus *Fairm.*

Baleares, 150. Mallorca; sobre los lentiscos; otoño (Moragues), 111.

BARYNOTUS Germar

squamosus *Germar.*

Barcelona; debajo de las piedras (Cuni), 32.

a. illaesirostris *Fairm.*

Cataluña (Cuni), 29.

sabulosus *Al.* (*costatus* Dufour.; *pyrinaeus* Bris.)
Asturias, 65. Puerto de Pajares (Champión), 22.

DOCHORHYNCHUS Desbrochers

caudulatus *Desbr.*
España boreal, 48, 150.

TANYMECINAE

AMOMPHUS *Shönherr*

Westringi *Küst.* (*dissimilis* Desbr.; *concinus* Küst.)
Murcia, 150. Cartagena (col. Heyden), 36.

THYLACITES Germar

(*Cycloderes* Bedel)

araneiformis *Chevr.*
España meridional, 150. Valladolid (col. Heyden y Reitter), 35, 50.

insidiosus *Fairm.* (*Perezi* Desbr.)
España meridional, 54. España boreal, 150.

emarginatus *Desbr.*
Portugal, 36, 150.

heliophilus *Chevr.*
España meridional, 150. Valladolid (col. Heyden y Reitter), 54. Salamanca; mayo (Redondo), 118. Miranda (E. Simón), 147.

vittatus *Boh.*
España, 150.

subvittatus *Desbr.*
España meridional, 150. Murcia (col. Desbrochers), 42. Murcia, Pozuelo (Fuente), 54.

planicollis *Pérez.*
España meridional, 150. Córdoba (Mora), 113. Andalucía (Pérez). Pozuelo (Fuente), 54.

lusitanicus *Desbr.*

Portugal, 150, Bragança (P. d'Oliveira), 54.

hirtellus *Desbr.*

España meridional, Portugal, 35, 150. León (Piochard), 54.

Barrosi *Desbr.*

Portugal, 150. Barca d'Alva (C. de Barros), 57.

inflaticollis *Fairm.*

España meridional, 150. Ciudad Real (Fuente), 78. Sierra Morena (Fairmaire), 69. Sierra Morena (Desbrochers), 54.

lasius *Boh. (gallaecianus* Desbr.)

Portugal, España, 54, 150, Galicia (cols. Heyden, Pic. y C. de Barros), 54. Galicia, 42.

tomentosus *Desbr. (hirtus* Fuente.)

España, 35, 150. España meridional (col. Heyden), 54. Pozuelo de Calatrava (Fuente), 86.

elongatus *Pérez.*

España meridional, 150. Córdoba (Amor). San Juan de Alcaraz (Paz), 113.

mus *Herbst.*

Portugal, 150. Portugal (cols. Schönherr, Dovie y Desbrochers), 54.

catharrhactus *Sahlb. (longipilis* Seidl.)

España occidental, 150. España. Peña de Francia (col. Heyden), 54.

vitticollis *Desbr.*

España, 150. Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 78.

intermedius *Desbr.*

Portugal (col. Desbrochers), 54, 150.

ahenus *Desbr.*

España (col. Desbrochers), 54, 150.

distinctus *Desbr.*

España meridional, 150. Cartagena (Simón), 54.

squameus *Desbr.*

España meridional, 150. España (col. Desbrochers), 54. Viña de los Matos (Badajoz); debajo de las piedras; abril (Uhagón), 145, 146.

Uhagoni *Desbr.*

España. Salamanca (col. Uhagón), 35-150.

granithorax *Desbr.*
España boreal, 46, 150.

pretiosus *Schauf.*
España meridional. Portugal, 150. Andalucía, Portugal (col. Heyden y Desbrochers), 54.

submetallicus *Desbr.*
España meridional, 35, 54, 150.

umbrinus *Gyllh.*
Portugal (col. Desbrochers), 54. España. Portugal, 150.

serripes *Desbr.*
España, 150.

substriatus *Desbr.*
España (col. Desbrochers), 54, 150.

fritillum *Panz. (robiniae* Hrbst; *insularis* Desbr.)
Palma; mayo (Moragues), 110. Calella (Barcelona) (Cuni), 33. Milagro (Górriz), 87. Baleares, 64. Fornells en el Plá d'es Castell (Menorca); mayo (Cardona), 16. Andalucía (Waltl), 129.

v. brevicollis *Heyd.*
Palma; mayo (Moragues), 110. Calella (Barcelona) (Cuni), 33.

subahenus *Desbr.*
España, 150.

tessellatus *Gyllh.*
Portugal, 150. Andalucía; septiembre. Salamanca (Redondo), 117, 118.

a. turbatus *Gyllh.*
España, 150. Andalucía; septiembre. Salamanca; septiembre (Redondo), 118. Cerro de San Cristóbal. Dehesa la Liviana (Badajoz); debajo de las piedras y de la boñiga seca (Uhagón), 146. Sevilla (Calderón), 106. Béjar (Salamanca) (Champión), 20.

a. glabratus *Gyllh.*
España, 150. Madrid (Graëlls), 88.

oblongus *Graëlls. (latithorax* Desbr.)
Toledo, 35.

a. Schönherri *Desbr.*
España, 35, 150. Toledo, Portugal (Heyden), 54.

argentatus *Perris*.

España, 150.

persulcatus *Fairm. (tonsus* Chevr.)

España, 150. España. Escorial, Alpujarras, Sierra de Guadarrama (Chevrolat, Heyden, Lauffer), 54. Villarejo del Valle (Martínez). Escorial (P. Arcas). Las Navas; abril. Escorial; mayo (Uhagón), 147.

fullo *Er*.

España meridional, 54, 150. Córdoba (P. Arcas). Mérida (Vuillefroy y Pérez Arcas), 113. Sevilla (Calderón), 106.

Guinardi *Duv*.

Barcelona, Calella; debajo de las piedras en los sitios húmedos (Cuni), 32-36. Milagro (Górriz), 87.

chalcogrammus *Boh*.

España meridional, 54, 150. Cerro de San Cristóbal (Badajoz); debajo de las piedras; septiembre (Uhagón), 146. Sevilla. Puente-Piedra (Calderón), 106. Pozuelo (Fuente), 54. Cuenca (Champión), 19.

Laufferi *Desbr*.

España (Lauffer), 56, 150.

candidulus *Desbr*.

España, 35, 54, 150.

pussillus *Seidl*.

España, 54-150. Colinas de Malpica (Badajoz) (Uhagón), 146. Pozuelo. Portugal (Fuente), 54. Sierra Nevada, 136.

exiguus *Faust*.

España meridional. Portugal (Fuente, C. de Barros), 54, 150. Algeciras, 150.

Fuentei *Desbr*.

Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 79.

lepidotus *Hrbst*.

Andalucía (Waltl), 129.

CHLOROPHANUS Germar

gibbosus *Payk*.

Garriga, Calella, Barcelona; en los árboles del Besós y Llobregat (Cuni), 30, 32, 33.

pollinosus *Fabr. (viridis* L.)

Calella; en las ramas de los chopos y sauces. Barcelona; en los árboles del Besós y Llobregat (Cuni), 32, 83. Barcelona; en el Tamarix (Ferrer), 73.

TANYMECUS Schönherr

Fausti *Desbr.*

Andalucía, 150. Sur de España, 122.

metallinus *Fairm.*

Sur de España, 122. Chiclana, 150.

nevadensis *Desbr.*

Sur de España, 122, 150. Sierra Nevada (Kisch), 35.

palliatus *Fabr.*

Milagro (Górriz), 87. Sierra Morena (Fairmaire), 69.

Revellierei *Tourn.* (♂ *angustulus* Fairm; a. *setulosus* Chevr.).

España, 150.

vagabundus *Chevr.*

Portugal, 150.

albicans *Rosh.*

Cádiz (Rosenhauer), 129. España meridional, 150.

BRACHYCERINAE

BRACHYCERUS Olivier

balearicus *Bedel.*

Baleares, 150, 64. Mallorca (Moragues), 110.

algirus *F. (muricatus* Ol.; *periodosus* Gyllh.; *semiaenus* Desbr.; *exemptus* Rey; *carinula* Rey).

Mallorca; en los muros de Palma (Moragues), 111. Cartagena (Crotch y Ehlers), 5, 147. España (Kiesenwetter), 5. Málaga, Granada (Rosenhauer), 129. Milagro (Górriz), 87. Mahón. Villa Carlos. San Luis y San Clemente (Menorca); enero-julio (Cardona), 16.

Pradieri *Fairm. (europaeus* Pradal).

España, 150. Sevilla, Coria del Río (Calderón), Huévar (Paul), 37. Sierras del Guadarrama, Ronda y Morena (Brullerie), 5. Escorial

(Van Volxem), 148. Salamanca; abril (Redondo), 118. Cartagena (Ehlers). Madrid, Escorial, Múnera (Arenas), 147.

plicatus *Gyllh. (scutipennis* Desbr.)

España, 150. Tarifa, 92. Ronda, Málaga (Rosenhauer), 129. Andalucía; febrero (Redondo), 117. Artá, Cap de Pera (Mallorca) (Llorens), 102. Cartagena (Ehlers), Menorca (Pérez), 147.

a. europaeus *Gyllh.*

España, 150.

var. tetanicus *Luc.*

Baleares, España meridional, 150. Mallorca; invierno y verano (Moragues), 110.

undatus *F. (algirus* Ol.; *europaeus* Tunb.; *ovatus* Bull.; *pterygonalis* Gyllh.; *corrosus* Gyllh.; *subvariolatus* Desbr.; *sericeus* Desbr.; *nubilus* Desbr.; *hispidus* Desbr.; *cornifrons* Desbr.; *crispatus* Rey).

Barcelona; en los sitios secos, Calella (Cuni), 33. Valldemosa (Moragues), 110. Andalucía (Waltl), 129. Cariñena (Górriz), 87. Baleares, 64. Mahón, Villa Carlos (Menorca); enero-octubre (Cardona), 16.

v. mauritanicus *Ol.*

Es Consey, San Gall, Santa Poura, Es Mastray, Albranca (Menorca); enero-julio (Cardona), 16,

barbarus *L. (paradoxus* Rey).

Badajoz, Dehesas de Olivenza; abril, mayo, septiembre (Uhagón), 146. Sevilla, San Juan de Aznalfarache, Dos Hermanas (Calderón), 106. Baleares, 64. Andalucía (Pérez), 147.

v. lateralis *Gyllh. (fructiger* Gyllh.)

Portugal, España, 150. Salamanca; octubre (Redondo), 116. Málaga (Rosenhauer), 129.

v. ramosus *Schauf.*

Baleares, 150.

callosus *Schönh. (Chevrolati* Fahrs; *peninsularis* Chevr.)

Portugal, 150, Badajoz; mayo (Uhagón), 146. Escorial; abril, junio. Madrid; abril (Uhagón), 147. Castilla, Guipúzcoa (Bellver), 6. Cuenca (Martínez), 103, Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92.

Raffrayi *Desbr. (parens* Desbr.)

m. hypocrita Bedel.

Almuradiel (Ciudad Real) (Raffray), 83, 5.

foveicollis *Gyllh.* (*muricatus* F.; *ventralis* Desbr.)
Andalucía (Waltl), 129.

CLEONINAE

LEPYRUS Germ.

capucinus *Schall* (*binotatus* Fabr.)
Villarejo del Valle (Martínez), 147.

GONOCLEONUS Chevrolat

sejunctus *Faust* (*Vazquezi* Desbr.)
España meridional, 150. Toledo, 150.

LEUCOSOMUS Motschulsky

pedestris *Poda* (*momus* Scop.; *ophthalmicus* Rossi; 4 *punctatus* Schrk.; *distinctus* F.; *ocellatus* Fahrs.)
Calella (Barcelona); en las Cinareas y en la flor del almendro (Cuni), 33. Cuenca (Martínez), 103, Alpujarras (Granada), 92. Granada (Rosenhauer), 129. Cariñena (Górriz), 87. Sierra de Espuña (Murcia), 91. Cuenca. Canales de la Sierra (Logroño) (Champión), 19, 21. Moncayo (Navás), 65.

a. Martorelli *Fairm.*
Cartagena, 69. España meridional, 150.

CONIOCLEONUS Motschulsky

variolosus *Woll.* (*Saimpierrei* Chevr.; *Bonnairei* Fairm.)
España meridional, 150. Cartagena, 150.

Graëllsii *Chevr.*
España meridional, 150.

excoriatus *Gyllh.* (*lacunosus* Gyllh.; *tabidus* Gyllh.; *megalographus* Fahrs.)
Cadaqués (Gerona), Calella (Barcelona) (Cuni), 31, 33. Badajoz, debajo de las piedras; Madrid, Puertollano (Uhagón), 146, 147. Se-

villa (Calderón), 106. Ronda, 92. Santa Fe y Cadrete (Zaragoza (Laguna), 97. Milagro (Górriz), 87. Moncayo (Fuente), 84. Baleares, 64, Menorca; febrero, agosto (Cardona). 16. Manacor (Mallorca) (Moragues), 110.

nigrosuturatus *Goeze (obliquus* Fabr.)

Puerto de Pajares (Champión), 22. Manacor (Mallorca) (Moragues), 110. Cuenca (Martínez), 103. Cazalla (Río), 106. Málaga (Rosenhauer), 129. Moncayo (Champión), 21. Baleares, 64. Madrid (Uhagón), 147.

cicatricosus *Hoppe (ericae* Fahrs.; *callosus* Bach; *arciferus* Chevr.).

Badajoz, debajo de las piedras; mayo (Uhagón), 146. Puertollano (Uhagón), 147.

crinipes *Fahrs.*

v. uniformis *Fuente.*

Pozuelo (Ciudad Real) (Fuente), 83.

Amori *Marsh. (gaditanus* Chevr.)

España meridional, 150. Portugal, 150.

riffensis *Fairm.*

Andalucía, 150.

fasciculosus *Reitt. (tabidus* Ol.)

España, Portugal, 150. Málaga (Rosenhauer), 129.

Pelleti *Fairm. (montalbicus* Costa.)

EPHIMERONOTUS Faust

Miegi *Fairm. (Piochardi* Bris.; *Korbi* Stierl.; *alboguttatus* Chevr.)

España, 150. Madrid (Mieg), 67. Escorial (Piochard), 12.

PACHYCERUS Shcönherr

scabrosus *Brull. (albarius* Gyllh.; *echii* Chevr.)

Portimao (Portugal) (Van Volxem), 148.

mixtus *Fabr.*

Son Moro (Manacor), junio (Moragues), 111.

varius *Hrbst.*

Brihuega (Guadalajara) (Navás), 112.

BOTHYNODERES Schönherr

carinatus *Zubk. (carinulatus* Schh.)
España, 125.

Crotchi *Chevr. (hispanus* Chevr.; *Genei* Chevr.)
España, 150, 125. Baleares, 125. Cartagena (Pérez Arcas), 147. Manacor (Mallorca) (Moragues), 110.

meridionalis *Chevr. (conicirrostris* Gyll.)
España. Baleares, 125.

a. luscus *Chevr.*
España. Baleares, 150.

punctiventris *Germ. (uniformis* Chevr.)
Menorca (Cardona), 16. Baleares, 64. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Sevilla (Calderón), 106.

CONORHYNCHUS Motschulsky

Faldermanni *Fahrs. (mendicus* Gyllh.)
Villa Real (Van Volxem), 148. Milagro (Górriz), 87.

orbitalis *Fahrs.*
España, 150. Viña de los Matos (Badajoz) (Uhagón), 146. Baleares (Mallorca), mayo (Moragues), 110. Andalucía, diciembre (Redondo), 117.

conicirostris *Ol.; cylindricus* Reiche; *serieguttulatus* Desbr.
Manacor, Cap des Toy (Mallorca) (Moragues), 110.

MECASPIS Schönherr

alternans *Herbst. (luricans* Herbst.)
San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27. Rosas (Gerona) (Cuni), 31. Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92. Bilbao (Uhagón), 147.

striatellus *F. (coenabita* Ol.)
Algeciras (Rosenhauer), 129.

nanus *Gyllh.*

a. misellus *Gyllh.* España, Portugal, 150.

PSEUDOCLEONUS Chevrolat

cinereus *Schrank. (costatus* F.)

Cuenca (Martínez), 103. San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27. Calella (Barcelona); en los agujeros de las paredes viejas (Cuni), 33. Milagro (Górriz), 87. Canales de la Sierra (Champión), 21.

senilis *Rosenh.*

Algeciras (Granada) (Rosenhauer), 129. Pozuelo de Alarcón, Valladolid; junio (R. de Uhagón), 147. Cuenca (Martínez), 103.

CHROMODERUS Motschulsky

fasciatus *Müll. (affinis* Schrank; *albidus* F.; *niveus* Bonds.; *berolinensis* Gmel.)

Benacazón (Centeno), 106. Madrid; abril (Uhagón), 147.

CYPHOCLEONUS Motschulsky

tigrinus *Panz. (marmoratus* F.)

San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27. Barco de Baldehorras (Orense) (Champión), 23.

CLEONUS Schönherr

piger *Scop. (sulcirostris* L.)

San Martinho d'Anta (Portugal) (C. de Barros), 27. Cuenca (Martínez), 103. Calella (Barcelona); debajo de las piedras y sobre las Cinareas (Cuni), 33. Canales de la Sierra (Logroño) (Champión), 21. Madrid, La Granja, Miranda (Simón), 147.

plicatus *Ol.*

Rosas (Gerona) (Cuni), 31. Venta de Cárdenas (Ciudad Real), 92. Algeciras, Málaga (Waltl), 120. Milagro (Górriz), 87.

pictus *Ol.*

Andalucía (Waltl), 129.

XANTHOCHELUS Chevrolat

cinctiventris *Fahrs.*

v. Marmortani Bris.

España, 150. Aranjuez (Marmottan), 12. Navalperal (Champión), 22.

TRACHYDEMUS Chevrolat

rugosus *Luc. (basalis* Chevr.)

España, 150.

LIXOMORPHUS Faust

barbarus *Ol. (ocularis* Fabr.)

España, 150. Baleares, 64.

LIXUS Fabricius

augurius *Boh.*

España, 150. Baleares, 64. Valldemosa (Palma) (Moragues), 110. Menorca (Cardona), 16.

brevirostris *Boh. (nanus* Boh.; *cretaceus* Chevr.)

España, 100, 150. España (Desbrochers), 55. Málaga (Rosenhauer), 129. Baleares, 64. Menorca (Cardona), 16.

umbellatarum *Fabr. (submaculatus* Boh.; *brevicaudis* Küst.; *pardalis* Boh.; *brevicaudatus* Luc.)

España, 100. Portugal (Desbrochers), 55, 100.

iridis *Ol. (turbatus* Gyllh.; *gemellatus* Gyll.; *incarnatus* Boh.)

Elvas (Badajoz); mayo (Uhagón), 146. Béjar (Salamanca), Navalperal, Cuenca (Champión), 19, 20, 22.

scabricollis *Boh. (perparvulus* Desbr.; *atticus* Desbr.)

España (Desbrochers), 55, 150.

puncticollis *Bris.*

España (Desbrochers), 55, 150. Escorial, Madrid (Lethierry), 12.

mucronatus *Ol.* (*venustulus* Boh.; *Chevrolati* Boh.)

Hospitalet (Barcelona); debajo de las piedras (Cuni), 32. Toledo (Van Volxem), 148. Málaga (Rosenhauer), 129.

acicularis *Germ.* (*superciliosus* Boh.; *palpebratus* Boh.; *acutus* Boh.; *inermipennis* Desbr.)

Sevilla (Calderón), 106. Portugal (Desbrochers), 55. Andalucía (Rosenhauer), 129. Palma (Mallorca); sobre los cardos; primavera (Moragues), 110.

Rosenschöldi *Boh.*

España, Portugal, 150.

curvirostris *Cap.*

a. aeruginosus *Cap.*

Baleares, 150.

hypocrita *Chevr.*

España (Chevrolat, Desbrochers, Mieg), 55, 100, 150.

anguinus *L.* (*anguiculus* Boh.; *lineatus* Boh.)

Elvas, Dehesas de Olivenza (Badajoz); abril. Madrid (Uhagón), 146, 147. Baleares, 64. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Mahón; abril-julio (Cardona), 16. Barcelona; sobre el *Spartium junceum; Ulex* y otras leguminosas. Calella (Cuni), 32, 33.

castellanus *Chevr.*

España (Desbrochers), 55, 150. Cuenca (Martínez), 103. Alcalá de Guadaira (Calderón), 106. Salamanca; junio (Redondo), 118.

junci *Boh.* (*ascanoides* Will.; *conicicollis* Boh.)

La Liviana (Badajoz); abril (Uhagón), 146. Salamanca (Redondo), 118.

Ascanii *L.*

Cataluña, Calella; en el *Rosmarinus, Centaurea* y *Chenopodium* (Cuni), 30, 33. La Liviana (Badajoz); mayo. Madrid. Escorial, Caldelas de Túy; septiembre (Uhagón), 147. Palma (Mallorca); sobre la *Beta vulgaris* L. (Moragues), 110. Constantina (Medina), 106. Aranjuez (Brisout), 12. Andalucía; agosto (Redondo), 117. Artá, Capdepera (Mallorca) (Llorens), 102. Béjar (Salamanca); Navalperal (Champión), 20, 22. Mahón; mayo-julio (Cardona), 16.

a. albomarginatus *Boh.*

Palma (Mallorca); sobre la *Beta vulgaris* L., primavera (Moragues), 110.

espartii *Ol. (fallax* Boh.)

Vallvidrera, Horta, Calella (Barcelona); en la legumbre del *Ulex parviflorus* Poir. y en la *Genista* (Cuni), 28, 32, 33. Valldemora, Son Moragues (Palma), verano (Moragues), 110. Salamanca; mayo (Redondo), 118. Béjar (Salamanca), Pontevedra, Carayo (Champión), 20, 23. Bilbao, Villarejo del Valle (Martínez), 147.

algirus *L. (angustatus* F.; *Lefebvrei* Boh.; *pulvereus* Ol.; *Kolenatii* Hoch., *ferrugatus* F.; *varicolor* Boh.)

Badajoz, sobre los cardos. Madrid, Bilbao (Uhagón), 146, 147. Palma, sobre la *Faba* (Moragues), 110. Sevilla (Calderón), Cazalla (Río), Córdoba (Coscollano), 106. España (Desbrochers), 55. Granada (Rosenhauer), 129. Andalucía, septiembre. Salamanca, octubre (Redondo), 117, 118. Moncayo (Navás), 65. Mahón, abril-junio (Cardona), 16. Baleares, 64. Pedralves, Sarriá (Barcelona) (Cuni), 32. Calella (Barcelona), en la *Coryaria mirtifolia* (Cuni), 33. Portimao, Corregado (Portugal) (Van Volxem), 148. Cariñena (Górriz), 87.

cinnabarinus *Waltl.*

España, 101, 150. Andalucía (Waltl), 129.

vilis *Rossi (bicolor* Ol.; *nigritarsis* Boh.; *consenenscens* Boh.)

Cuenca (Martínez), 103. Calella (Barcelona), en la *Genista, Ulex* y demás congéneres (Cuni), 33. Granada (Rosenhauer), 129. Salamanca, marzo (Redondo), 118. Cariñena (Górriz), 87. Moncayo (Navás), 65. Baleares, 64. Menorca (Cardona), 16. Moncayo (Pérez), Navacerrada (Uhagón), 147.

punctiventris *Boh. (abdominalis* Boh.; *angusticollis* Boh.; *bimaculatus* Luc.; *laticollis* Petri.)

Milagro (Górriz), 87.

elongatus *Goeze (filiformis* F.; *bardanae* Panz.)

Barcelona (Cuni), 32. Cariñena (Górriz), 87. Salamanca, abril-mayo (Redondo), 118. Brihuega (Guadalajara) (Navás), 112.

a. rufitarsis *Boh.*

Cuenca (Martínez), 103. Rosas (Gerona), Barcelona, sobre los *Cirsium* (Cuni), 31, 32. Badajoz, abril-mayo (Uhagón), 146. Sevilla, Alcalá de Guadaira (Calderón), 106. Évora (Van Volxem), 148. Andalucía (Rosenhauer), 129. Brihuega (Guadalajara) (Navás), 112. Salamanca, junio (Redondo), 118.

flaveolus *Motsch.*

España, 101, 150.

cardui *Ol. (pollinosus* Germ.)

Palma (Mallorca), sobre los cardos, primavera (Moragues), 110. Sevilla, Dos Hermanas (Calderón), 106. Moncayo (Navás), 65. Béjar, Canales de la Sierra (Champión), 20, 21. Guadalajara, Madrid, Venta de Baños, Salamanca (Rodrigo), Escorial, Aranjuez (Uhagón), 147.

ulcerosus *Petri (cynarophilus* Cap.).

España, 150. Cuenca (Martínez), 103. Cataluña, Rosas (Gerona) (Cuni), 30, 31. Málaga, Granada (Rosenhauer), 129.

scolopax *Boh. (barbarus* Boh.; *sardinensis* Boh.; *affinis* Luc.; *cynaree* Graëlls; *suphuratus* Boh.)

Badajoz, abril-mayo. Madrid (Uhagón), 146, 147. Barcelona, sobre los *Cirsium* (Cuní), 32. Palma (Mallorca), sobre los cardos (Moragues), 110. Baleares, 64. Menorca (Cardona), 16.

cribricollis *Boh. (ferrugatus* Ol.; *guttiventris* Boh.)

Sevilla (Calderón), 106. Cuenca (Champión), 19.

submaculatus *Boh.*

Calella (Barcelona) (Cuni), 33.

brevipes *Bris.*

España (Desbrochers), 55. Escorial (Brisout), 12.

LARINUS Germar

vulpes *Ol. (maculosus* Schöh.)

Vallvidrera, Horta (Barcelona) (Cuni), 32.

vittatus *F. (ursus* F.)

Cataluña; en el invierno permanece dentro del receptáculo de la *Carlina corymbosa* L. Caldas de Malavella (Gerona), Barcelona, Calella (Cuni), 28, 31, 33. Palma (Mallorca), sobre los cardos (Moragues), 110. Archena (Murcia), sobre los cardos (Fuente), 77. Leciria (Van Volxem), 148. Granada (Rosenhauer), 129. Salamanca, junio (Redondo), 118. Cariñena (Górriz), 87. Baleares, 64. Son Emeritá (Menorca), mayo (Cardona), 16.

buccinator *Ol. (tubicen* Boh.)

Vigo (Champión), 23. Algeciras (Rosenhauer), 129.

siculus *Boh. (Chevrolati* Boh.)

España, 99, 150.

obesulus *Desbr.*

España meridional, 150. Andalucía, 46.

suborbicularis *Cap.*

España, 150. Sevilla (Calderón), 106.

ferrugatus *Gyllh. (brevis* Gyllh.; *hololeucus* Motsch.)

España, 150. Sevilla (Calderón), 106. Sevilla (Pérez Arcas), 147.

Desbrochersi *Fuente.*

España, 150. Pozuelo de Calatrava (Fuente), 86.

cynarae *F.*

Cuenca (Martínez), 103. Badajoz, sobre los cardos (Uhagón), 146. Palma (Mallorca), sobre los cardos (Moragues), 110. Algeciras, Málaga (Rosenhauer), 129. Salamanca, junio (Redondo), 118. Brihuega (Guadalajara), Moncayo (Navás), 65, 112. Baleares, 64. Santa María Albranca (Menorca), marzo-julio (Cardona), 16.

latus *Hrbst. (cardui* Rossi; *subcostatus* Brull.; *hispanicus* Motsch.)

España, 101. Soria (Champión), 21. Baleares, 64. Mahón, mayo-julio (Cardona), 16.

scolymi *Ol.*

Cataluña, Calella, Barcelona, en las flores de la *Cinara* (Cuni), 29, 32, 33. La Liviana (Badajoz) (Uhagón), 146. Palma (Mallorca), sobre los cardos (Moragues), 110. Huévar (Paúl), Córdoba (Coscollano), 106. Faro, Tavira, Villa Real (Van Volxem), 148. Málaga (Rosenhauer), 129. Salamanca, mayo (Redondo), 118. Baleares, 64. Mahón, abril-julio (Cardona), 16. Pozuelo de Alarcón (Uhagón), 147.

canescens *Gyllh. (cinerascens* Cap.)

Granada (Rosenhauer), 129.

meridionalis *Rosh.*

Andalucía, Málaga, Granada (Rosenhauer), 101, 129. Salamanca, junio (Redondo), 118.

flavescens *Germ. (planus* Hrbst.; *carinifer* Boh.; *teres* Hrbst.)

Badajoz, sobre los cardos, mayo. Madrid, Escorial (Uhagón), 146, 147. San Genis, Horta, El Clot, Calella (Barcelona) (Cuni) 32, 33. Palma (Mallorca) (Moragues), 110. Sevilla (Calderón), 106. Málaga, Granada (Rosenhauer), 129. Andalucía, agosto (Redondo), 117. Moncayo (Navás), 65. Baleares, 64. Menorca, mayo-julio (Cardona), 16.

Reichei *Cap.*

España, 150.

obtusus *Gyllh.*

Andalucía (Waltl), 129.

a. dissimilis *Cap.*

Salamanca, junio (Redondo), 118.

minutissimus *Desbr.*

España, 150.

abjectus *Fuente.*

España, 150. Pozuelo de Calatrava (Fuente), 86.

(Continuará.)

CONCURSO A UN PREMIO

Fundación del Duque de Berwick y de Alba, Conde de Lemos, instituída en memoria de la Excma. Sra. D.ª Rosario Falcó y Ossorio, Duquesa de Berwick y de Alba, Condesa de Lemos y Siruela, para conmemorar el tercer centenario de la publicación del «Quijote», premiando obras literarias, históricas y científicas.

En cumplimiento de lo que se dispone en la escritura de la expresada fundación, esta Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, abre Concurso público bajo las condiciones siguientes:

1.ª Los trabajos que opten al premio, habrán de ser de índole científica, quedando el tema o asunto a la libre elección de los concurrentes, siempre que no verse sobre inventos de medios de destrucción.

2.ª El premio consistirá en 12.000 pesetas en metálico, descontados los gastos de administración, salvos el aumento o la disminución que puedan experimentar los intereses del capital destinado a la fundación.

3.ª El término para la presentación de trabajos comenzará a contarse desde el día de la publicación de esta convocatoria en la *Gaceta de Madrid* (1) y quedará cerrado el 31 de enero de 1923, a las diez y siete horas, recibiéndose los trabajos en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26.

4.ª El premio, si se presentase trabajo digno de él, será adjudicado en mayo de 1923, siempre que la extensión o índole del trabajo o trabajos presentados hagan posible su examen en el plazo de enero a mayo, pues de no ser así, se entenderá éste prorrogado hasta el fin del año, haciéndose la entrega al autor en cualquier solemnidad pública que la Academia celebre después de hecha la adjudicación.

5.ª Si se tratare de una obra, la impresión correrá a cargo y quedará a beneficio del autor, al que no se le entregará toda la cantidad en que el premio consiste hasta después de la publicación de la obra, reteniendo entretanto la Academia la parte de metálico que estimare suficiente para la edición.

---

(1) Se ha publicado en la *Gaceta* del 4 de mayo de 1920.

6.ª Los manuscritos o trabajos no premiados se devolverán a sus respectivos dueños.

7.ª Los trabajos originales presentados al Concurso no podrán ir suscritos por el autor, el cual conservará en absoluto el anónimo, distinguiendo su obra o invento con un lema igual a otro que, en sobre cerrado, lacrado y sellado, firmará, declarando su nombre y apellidos, y haciendo constar su residencia y el primer renglón del manuscrito.

8.ª Podrán los trabajos ser de uno o varios autores, pero en ningún caso se dividirá el premio entre dos o más obras.

9.ª Sólo se admitirán al Concurso obras o trabajos inéditos, no premiados en otros concursos, y de autores españoles y en castellano, quedando excluídos los de individuos de esta Corporación.

10.ª La Secretaría admitirá las obras o trabajos que se le entreguen con los anteriores requisitos y dará de cada uno de ellos recibo, en que se expresen su título, lema y primer renglón del manuscrito.

El autor que remita su obra por el correo, designará, sin nombrarse, la persona a quien se haya de dar el recibo.

11.ª Si antes de haberse dictado fallo acerca de los trabajos presentados quisiera alguno de los autores retirar el suyo, se le devolverá, previa exhibición del recibo que le fué expedido, y acreditando, a satisfacción del Secretario, ser autor del que reclame, o persona autorizada para pedirlo.

12.ª Si el Concurso quedare desierto, o se fallara no ser de mérito bastante trabajo alguno de los presentados, la Academia abrirá otro nuevo, por otros tres años.

13.ª Adjudicado el premio, se abrirá el pliego señalado con el mismo lema que el trabajo premiado, y se proclamará el nombre del autor.

Madrid, 5 de mayo de 1920.—*El Secretario general*, JOSÉ MARÍA DE MADARIAGA.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

Páginas

Constitución de la Academia en 1.º de julio de 1919:

Académicos de número 5
Académicos Corresponsales nacionales 7
Académicos Corresponsales extranjeros 7

Isotermas de gases monoatómicos y de sus mezclas binarias.—Isotermas del neo entre + 20° C. y — 217° C., por *C. A. Crommelin, J. Palacios* y *H. Kamerlingh Onnes* 9

Estudio histórico, crítico y experimental sobre la constitución del agua oxigenada y sus derivados, por *Antonio Rius y Miró* ..... 30 y 165

Velocidad de los iones gaseosos, por *Juan Cabrera Felipe* 64

Suplemento segundo a la bibliografía crítica malacológica publicada en el tomo XV de las Memorias de la Real Academia de Ciencias, de Madrid, por *J. G. Hidalgo* 109

Grupos elementales de transformaciones puntuales biunívocas y conformes en el plano, por *Cecilio Jiménez Rueda* 126

Acerca de la posible existencia de eterasas, por *Obdulio Fernández* y *José M. Loredo* 152

Neurópteros (Ins.) del Japón, por el *R. P. Longinos Navás, S. J.* 157

La formación de la β-metilumbeliferona como reacción del ácido acetilacético y sus ésteres, por *Víctor Arreguine* (hijo) y *Eduardo D. García* 197

La Tabla pitagórica *n*-dimensional, por *Francisco Vera* 205

Alcoholisis de los bálsamos, por *Mario Crespo* 215

Don Francisco de Paula Arrillaga, por *José Rodríguez Mourelo* 249

Constitución química de la micela en los electrosoles de platino, por *Antonio de Gregorio Rocasolano* 260

Sobre el centrosoma de los leucocitos (a propósito de una nota del profesor Golgi), por *G. Pittaluga* 267

Influencia que en la acción anestésica de las alcaminas esterificadas tiene el radical ácido, por *José Marín Cano* 273

Determinación astronómica de las coordenadas geográficas de un lugar por medio de la plomada, por *Honorato Castro Bonel* 315

Estudio crítico de las Davaineas parásitas de las gallinas en la región granadina, por *Carlos Rodríguez López Neyra*..... 323
Enumeración de los curculiónidos de la Península Ibérica e Islas Baleares, por *Luis Iglesias Iglesias*..... 350 y 455
Programa de premios para el Concurso del año 1921..... 370
Aparato para la determinación del azufre, en los aceites, por combustión en vasija cerrada, a la presión ordinaria, por *Enrique Hauser*... 373
Dónde reside el poder catalítico de los electrosoles de platino, por *Antonio de Gregorio Rocasolano*..... 388
Estudios fundamentales de Geometría sobre las curvas algébricas, por *Olegario Fernández Baños*..... 393
Nuevos teoremas que resuelven el problema de Hurwitz, por *José Isaac Corral*..... 433
Concurso a un premio. — Fundación del Duque de Berwick y de Alba, Conde de Lemos, instituída en memoria de la Excma. Sra. D.ª Rosario Falcó y Ossorio, Duquesa de Berwick y de Alba, Condesa de Lemos y Siruela, para conmemorar el tercer centenario de la publicación del *Quijote*, premiando obras literarias, históricas y científicas.. 480

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Páginas

I. Aparato para la determinación del azufre, en los aceites, por combustión en vasija cerrada, a la presión ordinaria, por *Enrique Hauser*..... 373

II. Dónde reside el poder catalítico de los electrosoles de platino, por *Antonio de Gregorio Rocasolano*..... 388

III. Estudios fundamentales de Geometría sobre las curvas algébricas, por *Olegario Fernández Baños*..... 393

IV. Nuevos teoremas que resuelven el problema de Hurwitz, por *José Isaac Corral*..... 433

V. Enumeración de los curculiónidos de la Península Ibérica e Islas Baleares, por *Luis Iglesias Iglesias*. (Continuación.)..... 455

VI. Concurso a un premio. — Fundación del Duque de Berwick y de Alba, Conde de Lemos, instituída en memoria de la excelentísima Sra. D.ª Rosario Falcó y Ossorio, Duquesa de Berwick y de Alba, Condesa de Lemos y Siruela, para conmemorar el tercer centenario de la publicación del *Quijote*, premiando obras literarias, históricas y científicas..... 480

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas.**

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01224 1675